

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARIANA TATSUMI HORIGOME

**REGISTRO DEPOSICIONAL DE PARTÍCULAS
ESFEROIDAIS CARBONOSAS (SCPs) EM TESTEMUNHOS
DA ZONA COSTEIRA AMAZÔNICA, ESTADOS
DO AMAPÁ E PARÁ**

PONTAL DO PARANÁ
2009

MARIANA TATSUMI HORIGOME

**REGISTRO DEPOSICIONAL DE PARTÍCULAS
ESFEROIDAIS CARBONOSAS (SCPs) EM TESTEMUNHOS
DA ZONA COSTEIRA AMAZÔNICA, ESTADOS
DO AMAPÁ E PARÁ**

Monografia apresentada à disciplina de Estágio Supervisionado I como requisito parcial à conclusão do Curso de Oceanografia com Habilitação em Pesquisa Oceanográfica, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. César de Castro Martins

PONTAL DO PARANÁ
2009

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela Bolsa de Apoio Técnico (AT-NM), Processo: 501685/2008, pelo projeto “Apoio técnico para projetos do Laboratório de Geoquímica Orgânica e Poluição Marinha do Centro de Estudos do Mar da UFPR”.

À Prof^a. Márcia Caruso Bicego do IOUSP, coordenadora do projeto que deu a origem deste trabalho e ao Dr. Edgar Lima pela disponibilização dos dados e bibliografias.

Aos Laboratórios de Geoquímica Orgânica e Poluição Marinha e de Biogeoquímica Marinha do CEM/UFPR e equipes pela disponibilização do espaço e equipamentos, e, principalmente, pela paciência com a barulheira!

Aos funcionários sempre dispostos a dar um jeitinho pra nos ajudar. Aos professores, grandes responsáveis pela nossa formação, pelo incentivo e paciência.

Ao Prof. César pela dedicação e confiança, sem contar na paciência (10 estagiárias!). Tenha certeza que a sua participação nessa etapa foi muito mais além da orientação, mas também como exemplo profissional.

À minha turma, que chegou GRR2005 e saiu Formandos 2009! Quantas histórias até nos transformamos em quem somos hoje... De calouros a desempregados.

Aos amigos que se tornaram família! Àqueles que me agüentaram de baixo do mesmo teto (A paciência é uma virtude!). Aos que são parceiros, aos que estão longe e aos que vivem em um mundo paralelo. E aos que são tudo isso junto!

Às meninas do LaGPoM ! Não sei o que escrever, falar é a nossa especialidade! Àqueles que me ajudaram nas análises, pesar e anotar com duas pessoas são bem mais divertido! Fora aqueles que fazem mapas e entendem de computador (essas pessoas são essenciais!).

À minha família que sempre apoiou as minhas decisões, mesmo que fosse morar a mil quilômetros, onde literalmente o vento faz a curva! E ao amor incondicional deles que faz superar todas as nossas mancadas e se encherem de orgulho em momentos com este!

À todos que fazem parte dessa história!

RESUMO

As partículas esferoidais carbonosas (SCPs) vêm sendo utilizadas como indicadoras de processos de queima de combustíveis fósseis devido a sua origem estritamente antrópica e por ser um indicador indireto da presença de contaminantes como metais e hidrocarbonetos no ambiente marinho. O objetivo deste trabalho foi determinar as concentrações de SCPs em diferentes camadas de colunas sedimentares da Zona Costeira Amazônica, nos Estados do Amapá e Pará, Brasil. Um total de 74 amostras foi analisado. O método de extração foi baseado em sucessivos tratamentos ácidos e as partículas foram contadas utilizando um microscópio com aumento de 400X. As maiores concentrações de SCPs foram obtidas nas camadas mais próximas a superfície, que refletem as atividades humanas mais recentes. Os valores encontrados são baixos quando comparados a regiões diferentes da Europa, que recebem aportes atmosféricos de áreas industrializadas e ao estuário de Santos e São Vicente, Brasil, onde se localiza o maior pólo industrial da América do Sul. Entretanto, as concentrações são mais altas do que as encontradas na Antártica, área remota que não apresenta atividade industrial. Perfis de distribuição vertical de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos totais (HPAs) apresentaram uma tendência diferente quando comparadas as SCPs. Os coeficientes de correlação linear (R^2) obtidos entre os dois indicadores não foram significativos, sugerindo que as fontes destes indicadores são distintas, ou seja, queima de combustíveis para as SCPs e queima de biomassa e/ou processos diagenéticos para os HPAs.

Palavras-chave: SCPs, sedimentos, Zona Costeira Amazônica, hidrocarbonetos.

ABSTRACT

Fossil-fuel combustion is one of the most important sources of anthropogenic contamination. Spheroidal carbonaceous particles (SCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have been used as indicators of these processes because they are products of fossil-fuel combustion and provide an unambiguous indicator of atmospheric deposition from this source. Furthermore, SCP is reliable and low-cost analysis compared to PAHs. The aims of this study were to describe the vertical distribution of SCPs in marine sediment cores of Amazon coastal zone, Brazil, besides compare these data with PAH results. Seventy-four samples were analyzed according to the procedure based in sequential acid treatment. The particles were counted at x400 magnification using a light microscope. The highest levels of SCPs were detected in the upper layers of sediment cores, which reflect the most recent human activities. The values found are lower compared to several areas in Europe, which receive atmospheric contributions from different industrialized regions, and the Santos Estuary (Brazil), where is located the larger industrial center of South America. However, the concentrations are higher than those found at Antarctica, remote area that has no industrial activity. The profiles of PAHs showed different distribution trends compared to SCPs. The correlation coefficients did not show strong correlation between PAHs and SCPs, suggesting different sources of these indicators: fossil-fuel combustion for SCPs and biomass combustion or diagenetic processes for PAHs.

Key-words: SCPs, Sediment cores, Amazon coastal zone, hydrocarbons.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - FOTOGRAFIA DE PARTÍCULAS FLY ASH OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA: (A) IASs (ROSE, 1996 <i>apud</i> ROSE (2001)), (B) SCPs (ROSE, 2001).....	9
FIGURA 2 - ESTRUTURA DAS SCPs PROVENIENTES DA QUEIMA DE PETRÓLEO (A), DE COMBUSTÃO DE CARVÃO (B), OBSERVADAS COM O AUXÍLIO DE UM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO (ROSE, 2001), E SCP OBSERVADA EM UM MICROSCÓPIO ÓPTICO COM AUMENTO DE 400 VEZES (C) (MARTINS, 2007).....	10
FIGURA 3 - MAPA DAS ÁREAS DE ESTUDO, (A) AMAPÁ, COM O PONTO AP, E (B) PARÁ, COM OS PONTOS PA E PP.	17
FIGURA 4 - FLUXOGRAMA DOS PROCEDIMENTOS LABORATORIAIS DAS SCPs: EXTRAÇÃO DA MATRIZ SEDIMENTAR E MONTAGEM DOS SLIDES	26
FIGURA 5 - PERFIS VERTICAIS DE DISTRIBUIÇÃO DE SCPs (gDM^{-1}) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (cm), COM BARRA DE ERROS BASEADO NO INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95%, NOS TESTEMUNHOS COLETADOS NA ZONA COSTEIRA AMAZÔNICA, AMAPÁ E PARÁ.	30
FIGURA 6 - PERFIS VERTICAIS DAS CONCENTRAÇÕES DE SCPs (gDM^{-1}), Σ -16HPAs (ng.g^{-1}), Σ -HPAs (4 – 6) ANÉIS (ng.g^{-1}), CARBONO ORGÂNICO TOTAL (%) E GRANULOMETRIA (% DE FINOS) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (cm) NO TESTEMUNHO AP - CANAL DE SANTANA (AP).	33
FIGURA 7 - GRÁFICO DAS CORRELAÇÕES LINEARES ENTRE OS DIFERENTES PARÂMETROS E AS SCPs NO TESTEMUNHO AP.....	35
FIGURA 8 - PERFIS VERTICAIS DAS CONCENTRAÇÕES DE SCPs (gDM^{-1}), Σ -16 HPAs (ng.g^{-1}), Σ -HPAs (4 - 6) ANÉIS (ng.g^{-1}), CARBONO ORGÂNICO TOTAL (%) E GRANULOMETRIA (% DE FINOS) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (cm) NO TESTEMUNHO PA - IGARAPÉ ANANÍ (PA).	36
FIGURA 9 - GRÁFICO DAS CORRELAÇÕES LINEARES ENTRE OS DIFERENTES PARÂMETROS E AS SCPs NO TESTEMUNHO PA.....	37
FIGURA 10 - PERFIS VERTICAIS DAS CONCENTRAÇÕES DE SCPs (gDM^{-1}), Σ -16 HPAs (ng.g^{-1}), Σ -HPAs (4 - 6) ANÉIS (ng.g^{-1}), CARBONO ORGÂNICO TOTAL (%) E GRANULOMETRIA (% DE FINOS) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (cm) NO TESTEMUNHO PP - IGARAPÉ PIRAÍBA (PA).	38
FIGURA 11 - GRÁFICO DAS CORRELAÇÕES LINEARES ENTRE OS DIFERENTES PARÂMETROS E AS SCPs NO TESTEMUNHO PP.....	40
FIGURA 12 - PERFIS VERTICAIS DE SCPs (gDM^{-1}) EM FAIXAS DE VALORES MÉDIOS EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (cm), NOS TESTEMUNHOS COLETADOS NA ZONA COSTEIRA AMAZÔNICA, AMAPÁ E PARÁ. AS DATAS FORAM ESTIMADAS DE ACORDO COM OS EVENTOS HISTÓRICOS DE OCUPAÇÃO INDUSTRIAL E HUMANA NA REGIÃO.	42

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DOS PONTOS DE COLETA NA ZONA COSTEIRA AMAZÔNICA, AMAPÁ E PARÁ. FONTE: LIMA (2009)	24
TABELA 2 - CONCENTRAÇÃO DE SCPs (gDM^{-1}) PELA PROFUNDIDADE NOS TESTEMUNHOS AP - CANAL DE SANTANA, AMAPÁ E PA - IGARAPÉ ANANÍ E PP - IGARAPÉ PIRAÍBA, PARÁ.....	29
TABELA 3 - CONCENTRAÇÃO MÁXIMA DE SCPs ENCONTRADAS NESSE ESTUDO E EM DIVERSOS ESTUDOS EM DIFERENTES REGIÕES DO MUNDO.....	31
TABELA 4 - VALORES DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DE PEARSON (r) E LINEAR (R^2) ENTRE OS PARÂMETROS ESTUDADOS E AS SCPs NO TESTEMUNHO AP – CANAL DE SANTANA (AP).....	34
TABELA 5 - VALORES DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DE PEARSON (r) E LINEAR (R^2) ENTRE OS PARÂMETROS ESTUDADOS E AS SCPs NO TESTEMUNHO PA – IGARAPÉ ANANÍ (PA).....	37
TABELA 6 - VALORES DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DE PEARSON (r) E LINEAR (R^2) ENTRE OS PARÂMETROS ESTUDADOS E AS SCPs NO TESTEMUNHO PP – IGARAPÉ PIRAÍBA (PA).....	39
TABELA 7 - TAXA DE SEDIEMTAÇÃO (S) PARA OS TESTEMUNHOS ESTUDADOS NA ZCA.	45

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
1.1. O QUE SÃO PARTÍCULAS <i>FLY ASH</i> ?	8
1.2. OUTROS INDICADORES DE ATIVIDADES HUMANAS.....	10
1.3. VANTAGENS NA UTILIZAÇÃO DAS SCPs	12
1.4. HISTÓRICO DOS ESTUDOS ENVOLVENDO SCPs.....	13
2. OBJETIVOS.....	16
2.1. OBJETIVO GERAL	16
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3. ÁREA DE ESTUDO	17
3.1. AMAPÁ - MACAPÁ E SANTANA	18
3.2. PARÁ - BELÉM E BARCARENA.....	19
3.3. HISTÓRICO DA OCUPAÇÃO HUMANA E INDUSTRIAL DA ÁREA DE ESTUDO	20
3.2.1 <i>Amapá</i>	20
3.2.2 <i>Pará</i>	22
4. MATERIAL E MÉTODOS	24
4.1. AMOSTRAGENS.....	24
4.2. ANÁLISES DAS SCPs.....	24
4.3. DETERMINAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs), CARBONO ORGÂNICO TOTAL (% C) E GRANULOMETRIA (% FINOS)	27
4.4. CÁLCULO DA CORRELAÇÃO ESTATÍSTICA ENTRE SCPs E OS DEMAIS PARÂMETROS	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1 DISTRIBUIÇÃO DAS SCPs NOS TESTEMUNHOS	29
5.2 INTEGRAÇÃO ENTRE OS DADOS DE SCPs E OS OUTROS PARÂMETROS ANALISADOS	32
5.2.1 <i>Testemunho AP - Canal de Santana, Amapá</i>	33
5.2.2 <i>Testemunho PA - Distrito Industrial de Icoaracé, Igarapé Ananí, Pará</i>	36
5.2.2 <i>Testemunho PP - Distrito Industrial de Icoaracé, Igarapé Piraíba, Pará</i>	38
5.3 DESCRIÇÃO DO HISTÓRICO DAS ATIVIDADES HUMANAS NA ZCA ATRAVÉS DAS SCPs.....	41
5.4 ESTIMATIVA DAS TAXAS DE SEDIMENTAÇÃO NA ZCA ATRAVÉS DAS SCPs.....	44
6. CONCLUSÕES	47
REFERÊNCIAS.....	48

1. INTRODUÇÃO

Os ambientes marinhos e costeiros vêm sofrendo um processo de degradação ambiental, devido à pressão sobre os recursos e pela capacidade limitada desses ecossistemas de absorverem os impactos gerados. Assim, é importante uma avaliação das atividades antrópicas, mostrando as origens e a intensidade das atividades em uma determinada região e relacionando as fontes de poluição distintas com o início, aumento ou diminuição do aporte de contaminantes (MARTINS & FIGUEIRA, 2008).

A necessidade de estimar o impacto humano sobre o ambiente tem proporcionado o desenvolvimento de estudos de indicadores de poluição específicos, considerando a versatilidade e eficiência, baseado na qualidade da informação gerada, o tempo e os custos das análises. A utilização de marcadores específicos contribui para criar um conjunto de informações que será importante para a previsão e análise histórica de impactos ambientais relacionados com as transformações decorrentes da ocupação humana (ROSE, 2001).

Em particular, a queima de combustíveis fósseis é uma das atividades antrópicas mais importantes desde períodos remotos até os dias atuais, de modo que o estudo de indicadores de processos de combustão permite traçar o histórico de poluição em uma área estudada (MARTINS *et al.*, 2007).

O principal agravante da queima de combustíveis fósseis é a emissão de material particulado, que pode conter altas concentrações de elementos metálicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e de uma fração gasosa, constituída de compostos orgânicos leves e gases inorgânicos (ROSE *et al.*, 1999).

Assim, uma série de marcadores químicos pode ser utilizada no registro dos vestígios da queima de combustíveis fósseis, sendo indicadores dessa atividade humana.

1.1. O QUE SÃO PARTÍCULAS *FLY ASH*?

O material particulado atmosférico é constituído de poluentes e partículas de diversos tamanhos, que são denominadas *fly-ash*, sendo emitidas junto com os gases gerados em processos de combustão.

Essas partículas se dispersam no ar e através das correntes atmosféricas, podem atingir regiões a centenas de quilômetros da fonte, e posteriormente, podem se depositar no ambiente marinho (ROSE, 1995).

As partículas *fly-ash* podem ser de dois tipos: partículas esferoidais carbonosas (do inglês, *Spheroidal Carbonaceous Particles* - SCPs), formadas de carbono elementar e o particulado inorgânico (do inglês, *Inorganic Ash Spheres* – IASs), formado pela fusão dos minerais na combustão (ROSE, 2001) (FIGURA 1).

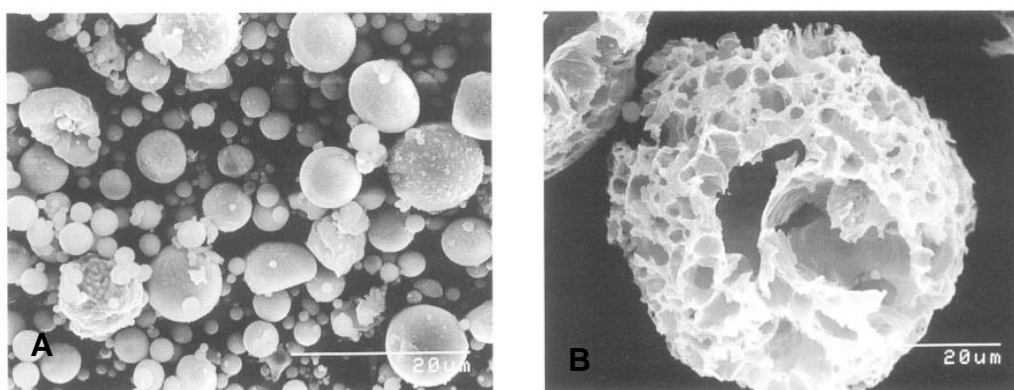


FIGURA 1 - FOTOGRAFIA DE FLY ASH OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA: (A) IASs (ROSE, 1996 *apud* ROSE (2001)), (B) SCPs (ROSE, 2001).

As partículas IASs são morfológica e quimicamente semelhantes à microesferas vulcânicas (ROSE *et al.*, 1999), enquanto as SCPs são de origem exclusivamente antrópica, não sendo encontradas naturalmente no ambiente, e por isso refletem o registro do impacto da queima de combustíveis fósseis (ROSE, 2001).

As SCPs são provenientes da queima de diferentes tipos de combustíveis fósseis, como carvão, petróleo ou turfa. Os parâmetros químicos individuais de cada tipo de partícula não permitem uma diferenciação consistente, entretanto, podem ser morfolologicamente caracterizadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (ROSE *et al.*, 1996). Segundo ROSE (2001) as partículas provenientes da combustão de petróleo são mais esferoidais, porosas e possuem uma estrutura interna mais complexa do que as oriundas do carvão, devido à grande emissão de hidrocarbonetos (FIGURA 2). O tamanho das esferas não é considerado um parâmetro confiável de diferenciação, quando analisado individualmente, por ser afetado, não somente pela distância da fonte, mas também pelo regime de combustão, fatores meteorológicos e topografia local (VUKIC *et al.*, 2006).

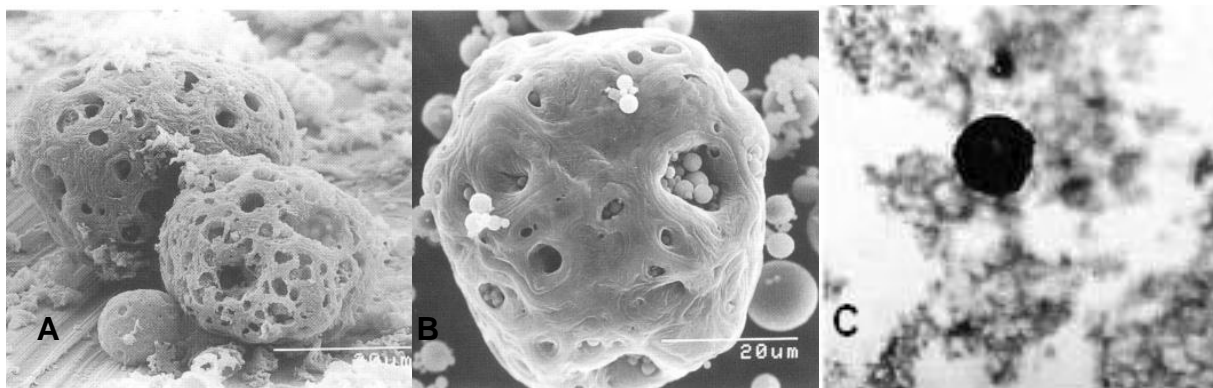


FIGURA 2 - ESTRUTURA DAS SCPs PROVENIENTES DA QUEIMA DE PETRÓLEO (A), DE COMBUSTÃO DE CARVÃO (B), OBSERVADAS COM O AUXÍLIO DE UM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO (ROSE, 2001), E SCP OBSERVADA EM UM MICROSCÓPIO ÓPTICO COM AUMENTO DE 400 VEZES (C) (MARTINS *et al.*, 2009).

Segundo ROSE & MONTEITH (2005), as SCPs podem apresentar sua distribuição associada a poluentes-traços, apesar de não prejudicarem diretamente o ambiente. Estão associados a elementos como enxofre (DEL MONTE *et al.*, 1984), metais pesados (COLES *et al.*, 1979) e poluentes orgânicos persistentes (BROMAN *et al.*, 1990; MARTINS *et al.* 2009). Assim, a análise dessas partículas pode servir como um indicador alternativo de diferentes poluentes, principalmente em áreas mais sensíveis, visto que muitos não deixam um registro confiável.

1.2. OUTROS INDICADORES DE ATIVIDADE HUMANA

Os hidrocarbonetos de petróleo são amplamente utilizados como marcadores orgânicos geoquímicos relacionados à atividade antrópica nas regiões costeiras, sendo traçadores de poluição pela deposição atmosférica de compostos liberados na queima de combustíveis fósseis e de biomassa e por derrames de óleo e esgotos (FERNÁNDEZ *et al.*, 2002).

Dentro desta classe se destaca os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), compostos químicos com pelo menos dois ciclos aromáticos em sua estrutura, sendo que estes podem estar ou não substituídos por cadeias alifáticas (MARTINS, 2005). Esses compostos podem ser de origem petrogênica, geralmente contendo até 3 anéis aromáticos ou pirolítica, que apresentam mais de 4 anéis e um baixo grau de alquilação (NEFF, 1979).

Apesar destes compostos não possuírem uma toxicidade aguda, muitos são mutagênicos e apresentam um papel ecológico deletério pela resistência à biodegradação (BOULOUBASSI & SALIOT, 1993). Em especial os HPAs de origem pirolítica são mais relevantes para este estudo por estarem associados às mesmas fontes de origem das SCPs (YUNKER *et al.*, 2002).

Apesar da aplicabilidade dos HPAs ser muito difundida nos estudos de poluição dos ambientes costeiros, sua utilização ainda é limitada quando se trata de um grande número de amostras, pois a extração da matriz sedimentar é laboriosa..

O enxofre liberado nos processos de combustão pode ser transportado pela atmosfera, e, portanto, empregado como marcador da queima de combustíveis fósseis (ROSE & JUGGINS, 1994). Entretanto, a utilização do enxofre total como único parâmetro para avaliar a poluição por combustíveis fósseis é ambíguo, pois sua origem também pode ser associada à degradação da matéria orgânica e às atividades vulcânicas (DEL MONTE *et al.*, 1984).

Outro método utilizado é a susceptibilidade magnética (SM), que fornece uma visão geral do grau de poluição, principalmente em solos e sedimentos marinhos de áreas industrializadas (SCHOLGER, 1997; HANESCH & SCHOLGER, 2002). A assinatura magnética dos processos de combustão é possível pela formação da magnetita associada ao material atmosférico particulado (MORRIS *et al.*, 1994), e por isso tem sido utilizada na detecção das atividades antrópicas causadas por queima de carvão ou combustíveis fósseis (KAPICKA *et al.*, 2000), poeira metalúrgica e particulados urbanos (MUXWORTHY *et al.*, 2001).

A oxidação que ocorre durante a combustão de materiais com uma quantidade relevante de ferro, metais pesados (como Pb, Cu e Zn) e HPAs explica a forte correlação entre a distribuição de partículas magnéticas e poluentes relacionados aos processos de combustão nas proximidades de regiões industriais (MORRIS *et al.*, 1995). Entretanto, uma limitação deste método é incerteza da origem destes elementos metálicos, já que não se pode distinguir aportes naturais de contribuições antrópicas.

Também é comum medir o teor de carbono negro (*black carbon* - BC), que é produzido pela combustão de biomassa e de combustíveis fósseis. Devido à alteração de temperatura, o BC passa a apresentar uma estrutura química e biologicamente estável do carbono, persistindo por longos períodos (GOLDBERG,

1985). Entretanto, não é possível diferenciar as fontes do carbono, e, portanto, a atividade antrópica envolvida.

De modo geral, apenas a utilização de multiparâmetros geoquímicos ou indicadores específicos como as SCPs, permite uma avaliação mais precisa a respeito da extensão espacial e temporal em uma determinada região a cerca dos poluentes aerotransportados, provenientes da queima de combustíveis fósseis.

1.3. VANTAGENS NA UTILIZAÇÃO DAS SCPs

A distribuição das SCPs está associada a metais traços e poluentes orgânicos (ROSE & MONTEITH, 2005). No entanto, ao contrário de alguns poluentes como enxofre, Zn e Cd, são inertes a alterações químicas na água e no sedimento (ROSE *et al.*, 1999). Essas partículas são quimicamente estáveis e resistentes, não sendo susceptíveis a alterações pós-deposicionais, degradação ou movimentação na coluna sedimentar, guardando o registro de sua introdução (ROSE, 2001). Assim, o registro das SCPs nos sedimentos reflete com maior robustez e confiabilidade, o histórico das atividades humanas em uma região (ROSE *et al.*, 1999).

Além disso, sua fonte é exclusivamente proveniente das atividades antrópicas, e, portanto, representam de forma significativa os processos de deposição atmosférica (ROSE & MONTEITH, 2005). Devido a essa especificidade de origem possibilita datar o início e os principais eventos das atividades antrópica na região estudada, e assim, torna-se uma alternativa aos métodos radiométricos de datação.

O método de extração da matriz sedimentar, constituído basicamente por tratamentos ácidos, é considerado de baixo custo, simples e rápido, o que significa uma grande vantagem para sua aplicabilidade em relação a outros métodos.

Outro fator é a facilidade de determinação das SCPs, já que estas são contadas e identificadas uma a uma em um microscópio de luz com aumento de 400 vezes. E por isso, a identificação está sujeita a pouca ambigüidade (ROSE *et al.*, 1999), com erros constantes e baixos (inferior a 10%), principalmente quando há baixas concentrações de SCPs (ROSE *et al.*, 1995).

Assim, é possível gerar perfis de distribuição de SCPs sem comprometer a identificação de eventos, com alto grau de confiança e em um curto espaço de tempo.

Desse modo, a análise das SCPs surge como um indicador alternativo para a determinação da poluição associada à queima de combustíveis fósseis, bem como traçador do histórico das atividades antrópicas.

1.4. HISTÓRICO DOS ESTUDOS ENVOLVENDO AS SCPs

Os primeiros a descrever as SCPs foram GRIFFIN & GOLDBERG (1975) em sedimentos marinhos da costa da Califórnia e da Colúmbia Britânica, utilizando técnica de infravermelho na caracterização de sedimento seco.

No início dos anos 1980, as SCPs foram inicialmente utilizadas como evidência para a hipótese de deposição ácida, sobre os processos de acidificação das águas superficiais. O registro sedimentar dessas partículas, juntamente com outros indicadores de deposição atmosférica, marcava o início de um processo de acidificação sem precedente, reconstruído a partir das assembléias de diatomáceas fossilizadas, obtidas de lagos da Europa (ROSE, 2001).

Estes trabalhos foram desenvolvidos na Europa por BATTARBEE & RENBERG (1990), no programa SWAP (Surface Water Acidification Project) e na América do Norte por CHARLES & WHITEHEAD (1986) e CHARLES *et al.* (1990), inserido no PIRLA (Paleoecological Investigation of Recent Lake Acidification).

Ainda, as SCPs começaram a ser utilizadas como indicadores do início da deposição de poluentes atmosféricos através das análises de colunas sedimentares, onde as camadas de sedimento mais profundas equivalem aos registros mais antigos e o primeiro indício de presença de SCPs foi marcado como o início da contribuição antrópica (ROSE *et al.*, 1996).

Assim, funcionam como uma alternativa para datação de testemunhos de sedimentos. Segundo ROSE & APPLEBY (2005), os perfis de concentração das SCPs são característicos de suas regiões de forma que podem ser utilizadas na datação, fornecendo informações de suporte para técnicas como a geocronologia por radionuclídeos.

No Reino Unido, ROSE (1994) desenvolveu um método analítico que possibilitou o tratamento simultâneo de um grande número de amostras e a exclusão de praticamente todo o sedimento, restando apenas as SCPs. Em ROSE *et al.* (1996), foi descrita a técnica que permitiu identificar as partículas de acordo com a origem através da química elementar. Em 2008, o mesmo autor determinou normas de controle de qualidade do método, estabelecendo critérios e materiais de referência, a fim de unificar todos os laboratórios.

Desse modo, foi possível o desenvolvimento de estudos da distribuição espacial e vertical da deposição atmosférica em sedimentos superficiais e testemunhos por diversos autores como ABREU (2008); ALLIKSAAR & PUNNING (1998); MARTINS *et al.* (2009) e ROSE & JUGGINS (1994), e além contribuir para o mapeamento do material particulado proveniente de diferentes fontes de combustíveis (ROSE *et al.*, 1999).

Nos estudos de colunas sedimentares, foi possível traçar as mudanças nas fontes de deposição pelo tempo em um local (ROSE *et al.*, 1996), permitindo determinar o histórico da poluição ambiental. As pesquisas em ambientes aquáticos são bastante difundidas graças à possibilidade de obtenção de registros relacionados a eventos de degradação ambiental. As informações que podem ser geradas remetem a períodos remotos onde as características naturais do ambiente não foram modificadas pela atividade antrópica até períodos recentes, fornecendo um panorama evolutivo dos processos de degradação ambiental (BUCKLEY *et al.*, 1995; LI *et al.*, 2000).

De modo geral, os estudos a respeito das partículas *fly-ash* se concentram no Hemisfério Norte, refletindo o histórico do processo de industrialização que utilizava inicialmente carvão mineral e posteriormente, óleos combustíveis como fontes de energia. Os perfis de distribuição das partículas em colunas sedimentares datadas mostraram o início das atividades por volta da metade do século 19, como consequência da Revolução Industrial, com rápido aumento 1940/1950 com o desenvolvimento da eletricidade. O aumento da concentração foi fixo, com picos após a Segunda Guerra Mundial e por volta de 1970, e em seguida ocorreu um declínio pela crise do petróleo (ROSE *et al.*, 1995) em consequência da diminuição no consumo de combustíveis, assim como a implementação de medidas de melhoria na retenção dos contaminantes e partículas, através de filtros mais eficientes (ROSE *et al.*, 2003).

Estudos em outros países, como no Reino Unido (ROSE *et al.*, 1999; ROSE & APPLEBY, 2005), na Noruega (ROSE *et al.*, 1999) e no Chile (CHIRINOS *et al.*, 2006) apresentaram a mesma tendência de distribuição, sendo possível identificar algumas diferenças nos períodos de ocorrência, por questões históricas de cada país. Além de trabalhos como o desenvolvido por FERNÁNDEZ *et al.* (2002) em dez lagos remotos da Europa. Desta forma, corrobora-se a adequação das *fly-ash* como método de datação de eventos associados a atividades antrópicas (ROSE *et al.*, 1995).

Na costa brasileira, apenas a região do estuário de Santos e São Vicente foi recentemente estudada (ABREU, 2008), onde foi possível concluir a adequação das partículas como indicador das atividades industriais e descritor do histórico dessas atividades.

A Zona Costeira Amazônica (ZCA) brasileira é caracterizada, principalmente, pela presença de estuários, que na grande maioria são extremamente frágeis e vulneráveis a alterações na qualidade da água. Entretanto, mesmo assim são utilizados para o despejo de efluentes oriundos de centros urbanos e/ou industriais adjacentes, acarretando progressivamente, problemas sócio-ambientais. Além disso, apresenta importantes terminais portuários como: os do Pará (Porto de Belém, Terminal de Miramar e Porto de Vila do Conde) e Amapá (Porto de Santana), além do Maranhão (Terminal de Itaqui). Ainda, possuem importantes centros populacionais como a cidade de Belém, no Pará e empreendimentos industriais, na cidade de Barcarena, região do Rio Tocantins.

Assim sendo, a determinação da deposição das SCPs contribuirá para analisar a evolução das atividades antrópicas na região, e também, acrescentará dados a respeito da distribuição de partículas *fly ash* ao longo da costa brasileira, comparando com outros parâmetros como concentração de HPAs, porcentagem de carbono orgânico e granulometria, a fim ratificar a aplicabilidade destas partículas como indicadores de atividades humanas.

O presente trabalho está inserido no projeto temático “Caracterização geoquímica de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos em testemunhos de sedimento da Zona Costeira Amazônica (Costa paraense e amapaense)” (Edital Universal/CNPq N° 477418/2006-6) sob coordenação da Prof^a. Márcia Caruso Bicego do IOUSP.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

- Determinar a distribuição temporal das partículas esferoidais carbonosas (SCPs) em colunas sedimentares coletadas em diferentes regiões da Zona Costeira Amazônica (ZCA), nos Estados do Amapá e Pará, a fim de descrever o histórico das atividades antrópicas relacionadas com a queima de combustíveis fósseis.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a concentração de SCPs em testemunhos de sedimentos marinhos na ZCA, nos Estados do Amapá e Pará.
- Correlacionar a concentração de SCPs com outros indicadores de processos de combustão como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.
- Correlacionar a concentração de SCPs com outros parâmetros geoquímicos como granulometria e carbono orgânico total.
- Determinar o histórico das atividades antrópicas na ZCA associando as variações de concentração das SCPs com eventos de ocupação humana na região.
- Estimar as taxas de sedimentação nas regiões da ZCA onde os testemunhos foram coletados.

3. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está localizada na Zona Costeira Amazônica (ZCA), de acordo com as coordenadas 5°N - 4°S e 45° - 53°W. A ZCA está inserida na região tropical úmida, sendo que a parte brasileira se situa ao longo dos Estados do Amapá, Pará e Maranhão, representando 2250 km de extensão, do Cabo Orange (Amapá) à Ponta de Tubarão (Maranhão), sem considerar as reentrâncias. Esta região apresenta o domínio de macromaré, com amplitudes de 4 - 8m e é caracterizada pelo baixo relevo e ampla planície costeira (SOUZA FILHO *et al.*, 2005).

O clima da região é quente e úmido, com estação seca e chuvosa bem definida, de julho a dezembro e de janeiro a maio, respectivamente. Apresenta variação média anual de precipitação de 2500 a 3000 mm e temperatura média de 26°C (INMET, 2008).

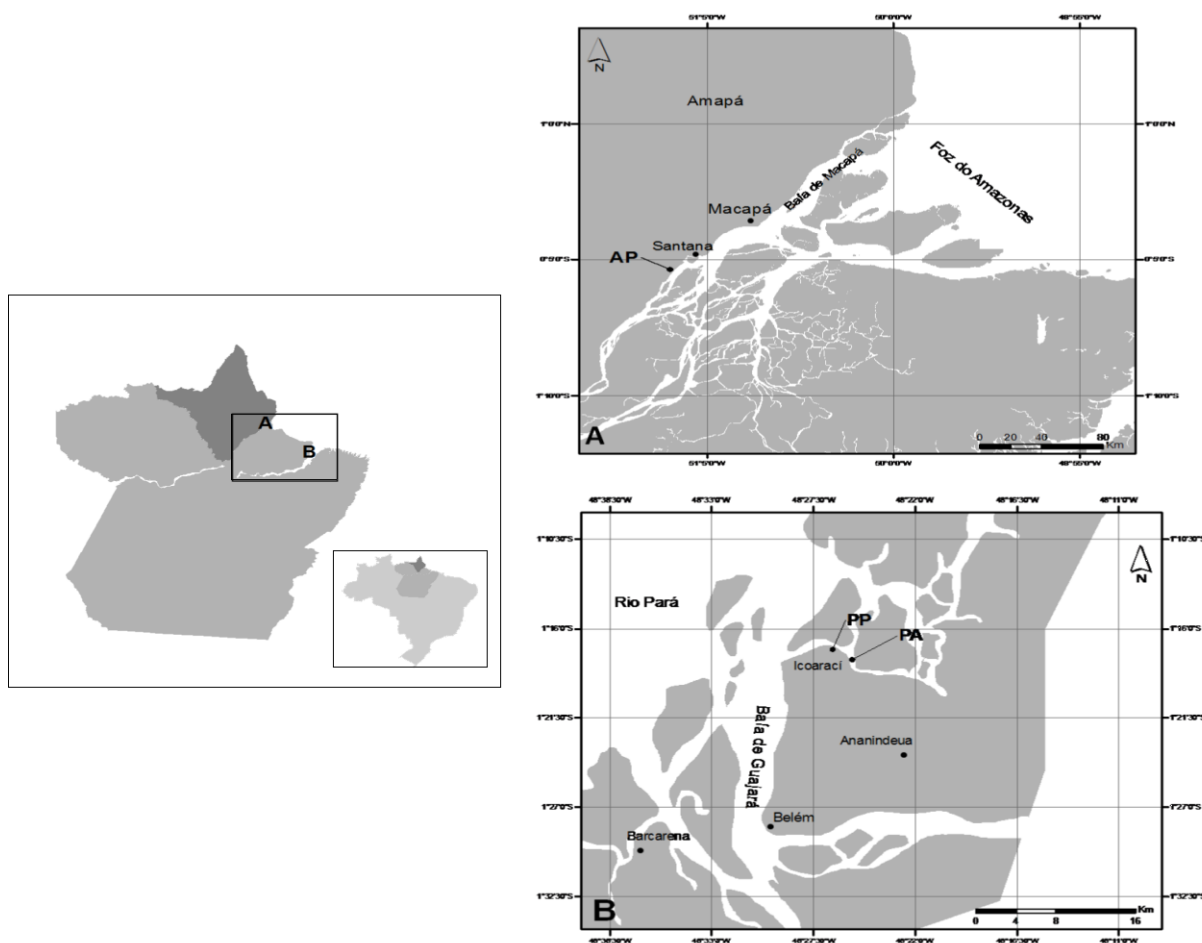


FIGURA 3 – MAPA DAS ÁREAS DE ESTUDO, (A) AMAPÁ, COM O PONTO AP, E (B) PARÁ, COM OS PONTOS PA E PP.

3.1. AMAPÁ – MACAPÁ E SANTANA

O litoral do Amapá tem uma extensão de 263 km, sendo caracterizada como parte de uma planície fluviomarinha recente, constituída de sedimentos arenosos, siltosos, argilas e vasas (SANTOS *et al.*, 1999). O clima predominante é equatorial superúmido, a máxima absoluta pode-se estimar em 36° C e a mínima 20°C (AMAPÁ, 1999)

A planície Macapá/Oiapoque apresenta ecossistemas de manguezais, matas de várzea e áreas campestres inundáveis, além dos ambientes estuarinos formados pela foz do rio Amazonas (canal norte), a oeste da ilha do Marajó e o estuário do Pará – Tocantins, a leste (SANTOS *et al.*, 1999).

O setor amazônico do litoral amapaense é a região economicamente mais dinâmica, concentrando cerca de 90% da população do estado (SANTOS *et al.*, 1999), sendo que na parte costeira estuarina está a maior parte, com 75 % (IBGE, 2007). Dentre as atividades desenvolvidas, podemos destacar a atividade portuária e industrial, os extrativismos mineral (manganês e crômio) e vegetal (madeira, açaí e borracha), a pecuária e a agricultura.

Na região amapaense, este trabalho abrange a região costeira das cidades de Macapá e Santana, compreendida entre as coordenadas: 51°03`W – 51°04`W e 0°02`N – 0°03`N.

A cidade de Macapá é capital do estado, com 6.407 km² de extensão e 344.153 habitantes (IBGE, 2007). Apresenta 57,9% da área florestada, 35,1% de pastagens e 6,9% de agricultura (SANTOS *et al.*, 1999). O município de Santana, localizado a 18 km de Macapá, possui 1.578 km² de extensão e uma população de 92.098 (IBGE, 2007).

A atividade industrial do estado ainda é pouco representativa a nível nacional, com cerca de 130 unidades de produção (IBGE, 2007), sendo 48% do setor de papel e celulose e 22% de extração de minerais metálicos (AMAPÁ, 2000). Nesta região, destaca-se como atividade industrial, a Amapá Celulose – AMCEL, responsável pela silvicultura e exportação de matéria prima para a fabricação de papel e celulose, além do Distrito Industrial de Santana, que possui empresas como FLÓRIDA e EQUADOR (palmito de açaí), ISA PEIXE, REAMA (coca-cola), CIMACER (tijolo), FACEPA (reciclagem de papel) e CHAMPION (pinho).

Nesta região, localiza-se o Porto de Santana, que apresenta um intenso fluxo de embarcações, sendo que em 2008 atracaram 58 navios com uma carga de embarque anual total de 1.547.759 toneladas. A movimentação de cargas é principalmente de minério de ferro e cavaco de pinus e eucalipto (SANTANA, 2007).

Através do Porto de Santana ocorre a entrada de todo o combustível utilizado no abastecimento do estado. Estima-se que a frota de veículos automotores das cidades de Santana e Macapá seja de 78.500, cerca de 95% do total do estado (IBGE, 2007). Ainda, as usinas termelétricas, representam outro importante ramo de atividade responsável pela utilização de combustíveis fósseis.

3.2. PARÁ – BELÉM E BARCARENA

O litoral do Pará apresenta 500 km de extensão e situa-se entre as baías de Marajó a oeste e a de Gurupi a leste. É uma costa de submersão, baixa e recortada, de características fluvio-estuarinas (SANTOS *et al.*, 1999). O clima é tropical úmido do tipo Afi (tropical chuvoso) da classificação de Köppen e umidade relativa do ar de 85% (RAMOS, 2004).

Na região paraense, este trabalho abrange a área da Baía do Guajará e Barcarena, compreendida entre as coordenadas: 48°30`W - 49°00`W e 2°00`S - 1°30`S. Nessa região situam-se as cidades estuarinas de Belém e Barcarena.

A cidade de Belém é a capital do estado, com 1.065 km² de extensão e 1.408.947 habitantes (IBGE, 2007), sendo considerado o município mais populoso do estado. Situa-se na confluência do rio Guamá com a Baía do Guajará, sob influência marinha e fluvial, que recebem efluentes de 30 km de drenagens naturais, que cortam a zona urbana da cidade e transportam uma carga total de esgoto *in natura* estimada, em 60 x 10³ m³. dia⁻¹ (RAMOS, 2004).

Nesse município, encontra-se o Distrito de Ananindeua, a 9 km de Belém, com 369,40 ha de área industrial, que sedia empresas como TRADELINK MADEIRAS e ATOCHEM QUÍMICA BRASIL, além do Distrito Industrial de Icoarací, localizado na região metropolitana de Belém. Esse distrito apresenta uma área industrial de 187,60 ha e possui empresas como SOLID PARÁ MADEIRAS, TERRAPLENA, TRAMONTINA entre outras.

A cidade de Barcarena, localizada na microrregião do Baixo Tocantins, na foz do Rio Pará, possui uma população de cerca de 84.560 habitantes, com área total de 1.310,33 km². Esse município está situado a 123 km de Belém e está implantado um distrito industrial, onde se encontra o Complexo Alumínico constituído pelas unidades da ALUNORTE – ALUMINA DO NORTE DO BRASIL S.A., ALBRÁS – ALUMÍNIO BRASILEIRO S.A, ALUBAR – ALUMÍNIOS DE BARCARENA S.A. e o Pólo Caulinífero, constituído pelas empresas PARÁ PIGMENTOS S.A e IMERYS RIO CAPIM CAULIM S.A. (PARÁ, 2007).

Nessas cidades, Belém e Barcarena, circula quase de 230.000 veículos (IBGE, 2007). Esta região destaca-se pelas atividades portuárias relacionadas aos terminais de Miramar, Sotave e Outeiro do Porto de Belém e o Porto Vila do Conde, no Município de Barcarena.

O Porto de Belém movimenta granéis líquidos como óleo diesel, querosene para aviação e gasolina comum, e também granéis sólidos como madeira e soja, entre outros. Em 2008, este porto apresentou a movimentação de 856 embarcações, enquanto no Terminal Miramar, o número chegou a 1.120. O Porto de Vila do Conde atende com movimentação de cargas de alumina, lingotes de alumínio, bauxita, fertilizantes, óleo combustível, madeira, piche, e outros, apresentando a movimentação de 846 embarcações em 2008 (PARÁ, 2007).

3.3. HISTÓRICO DA OCUPAÇÃO HUMANA E INDUSTRIAL DA ÁREA DE ESTUDO

3.3.1. *Amapá*

O Território Federal do Amapá foi criado em 1943 através de um Decreto Federal, desmembrando-o do Pará. Apresentava o perfil extrativista, típico da Amazônia, com extração de borracha, castanha, madeira, ouro e sementes. Após 45 anos como território o Amapá se tornou estado, pela constituição de 1988 (DRUMMOND & PEREIRA, 2007).

Com a descoberta do manganês em 1945 na Serra do Navio começa o desenvolvimento e o crescimento populacional. A Indústria e Comércio de Minério S.A. – ICOMI foi responsável pela extração e beneficiamento inicial do manganês, e para isso foi necessário a construção de toda uma infra-estrutura, como um perímetro de mineração (estradas, prédios administrativos e residenciais), um porto

para escoamento do minério e uma ferrovia interligando-os. O crescimento populacional se deu em taxas geométricas, sendo que em 1941, a população era de 21.966, alcançando 475.843 em 2000 com um aumento significativo da população urbana em relação à rural (DRUMMOND & PEREIRA, 2007).

Desde sua implantação em 1956, a ICOMI supriu a maior parte da demanda de energia através de geradores a diesel, sendo que em 1982 passou a utilizar a Usina Hidroelétrica de Coaracy Nunes (DRUMMOND & PEREIRA, 2007). Atualmente, o estado conta com a Usina Termelétrica de Santana para o abastecimento de energia elétrica.

No período de 1954-1956 foi construído um cais flutuante, que funcionou como um porto particular para escoadouro de minério. Entretanto, a ICOMI também o utilizou para receber equipamentos e suprimentos, como óleo diesel, gasolina, alimentos, entre outros. O porto contribuiu para o desenvolvimento de uma extensa área urbanizada no seu entorno, que em 1988 se desmembrou de Macapá, passando a ser chamada de Santana (ICOMI, 1983 *apud* DRUMMOND & PEREIRA, 2007).

Nesta região foi instalada, na década de 60, a BRUMASA S/A, indústria de compensado ligada ao grupo CAEMI, provocando a criação de outro porto para a cidade (SANTANA, 2006). Em 1976, a indústria AMCEL se estabeleceu, entretanto a maioria das indústrias do estado, cerca de 64%, iniciaram suas atividades a partir de 1990 (AMAPÁ, 2000).

O Porto de Santana começou a ser construído em 1980, e inicialmente era denominado de Porto de Macapá, quando em 2002, se tornou vinculado à Prefeitura Municipal de Santana com a criação da Companhia Docas de Santana (CDSA), através do Convênio de Delegação nº 009/02 do Ministério dos Transportes e a Prefeitura.

A finalidade original do porto era de atender à movimentação de mercadorias por via fluvial, transportadas para o Estado do Amapá e para a Ilha de Marajó. Entretanto, pela posição geográfica privilegiada, tornou-se uma das principais rotas marítimas de navegação, permitindo conexão com portos de outros continentes, além da proximidade com o Caribe, Estados Unidos e União Européia, servindo como porta de entrada e saída da região amazônica (SANTANA, 2007).

Ainda na década de 80, ao lado deste porto, a AMACEL construiu um moderno porto privado de embarque de cavacos de madeira. E em 1996 o governo federal iniciou a construção de um porto público de contêineres, ao lado do porto da AMACEL (DRUMMOND & PEREIRA, 2007).

3.3.2. *Pará*

Belém foi fundada em janeiro de 1616 e em 1897, Barcarena foi elevado à categoria de município, se desmembrando de Belém, pela lei estadual nº 494, de 10 de maio de 1897 (IBGE, 2007).

O Porto de Belém, localizado à margem direita da Baía de Guajará, foi inaugurado em 1909 e inicialmente era um porto com caráter receptor. Em 1915, a movimentação geral foi de 323.003 toneladas. A partir dos anos 1970, o porto passou a atuar como exportador e atualmente movimenta cerca de 1.000.000 t de carga por ano (PARÁ, 2007).

Nos anos 60 com a adoção de estratégias políticas para desenvolvimento da região, iniciaram-se os estudos preliminares para a construção da Usina Hidrelétrica de Tucuruvi, inaugurada em 1984. No ano seguinte foi inaugurado o Porto Vila do Conde, localizado à margem direita do Rio Pará, na cidade de Barcarena, incentivando a formação do Distrito Industrial de Barcarena (PARÁ, 2007).

Nesse distrito, formou-se o Complexo Alumínico, onde diversas indústrias participam das diferentes etapas do beneficiamento do alumínio. A ALBRAS começou a ser construída em 1978 e iniciou suas atividades em julho de 1985 (ALBRAS).

Dez anos mais tarde, em 1995, a ALUNORTE iniciou suas operações. Em 2000, teve início o primeiro projeto de expansão da refinaria, que ampliou a produção de 1,6 para 2,5 milhões de toneladas de alumina por ano. Em 2006, com a segunda grande expansão, um total de 4,4 milhões de toneladas passou a ser produzido. Em 2008, a produção de alumínio alcançou 6,3 milhões de toneladas, correspondendo a 7% da produção mundial (ALUNORTE).

Em 1998, o Grupo ALUBAR começou as operações com a ALUBAR Metais e, posteriormente, em 2000, passou a contar com a ALUBAR Cabos (ALUBAR).

Nesta mesma região localiza-se o Pólo Caulínífero com as empresas PARÁ PIGMENTOS e IMERYS RIO CAPIM CAULIM. Em 1996, a IMERYS RCC teve o primeiro ano de embarque do caulim, onde a produção foi de 47 mil toneladas. Atualmente, a capacidade de produção é de 1.600.000 toneladas ao ano, atendendo as indústrias de papel de diferentes regiões do globo (IMERYS).

A vocação industrial da região vem se acentuando graças a políticas governamentais que incentivam o desenvolvimento desse tipo de atividade. Em 2008, o governo estadual anunciou o investimento de aproximadamente 32 milhões na construção de novos distritos industriais e a ampliação e recuperação dos já existentes (PARÁ, 2008), além da construção de uma nova usina termelétrica em Barcarena, que está em fase de licenciamento ambiental (BALAZINA, 2008).

4. MATERIAL E METÓDOS

4.1. AMOSTRAGENS

As campanhas amostrais foram realizadas nos meses de março e setembro de 2007, em oito pontos. Em cada ponto, foram coletados testemunhos de 1,0 m de profundidade, sendo quatro na costa paraense e quatro na costa amapaense. No Pará as coletas foram realizadas em área de manguezal e no Amapá em área de planície de inundação (banco de lama).

Para este estudo, foram escolhidos 3 testemunhos de acordo com as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) obtidas por Lima (2008), visto que um dos objetivos deste trabalho é correlacionar a concentração de SCPs com outros indicadores de processos de combustão.

As coletas de testemunhos sedimentares foram realizadas com tubos de alumínio de 1 m de comprimento, lavados com água corrente. Em campo, os testemunhos foram subamostrados em camadas de 1 cm e as amostras resultantes foram congeladas, sendo em seguida parcialmente liofilizadas no LAQ-GOELDI (Laboratório de Análises Químicas do Museu Paraense Emílio Goeldi).

TABELA 1 – LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DOS PONTOS DE COLETA NA ZONA COSTEIRA AMAZÔNICA, AMAPÁ E PARÁ. FONTE: LIMA (2009)

	AP	PA	PP
Latitude	0° 04' 51,67" N	1° 18' 10,79" S	1° 17' 20,81" S
Longitude	51° 13' 22,82" W	48° 25' 52,54" W	48° 26' 35,02" W

FONTE: LIMA (2009)

4.2. ANÁLISES DE SCPs

O método analítico envolvido na determinação de partículas esferoidais carbonosas está descrito detalhadamente em ROSE (1990) e ROSE (1994) e consiste nas etapas descritas abaixo.

Cerca de 0,1000 - 0,2000 g de sedimento seco das amostras (M) foi colocado em frascos de polietileno de 12 mL, onde foram adicionados 1,5 mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado e deixados por 12 horas. Desse modo, todo material orgânico reativo é removido antes do aquecimento, evitando a perda de qualquer amostra por reação excessiva quando se aquece mais tarde.

Após este período, foi adicionado mais 1,5 mL de HNO_3 concentrado em cada amostra e deixado em banho maria a 80 °C por 2 horas para eliminação completa de resíduos de material orgânica. Os tubos foram então preenchidos com água destilada, cerca de 10 mL e o conteúdo foi centrifugado por 5 min. a 1500 rpm. O sobrenadante foi cuidadosamente pipetado e descartado

Ao resíduo remanescente adicionou-se 3 mL de HF (ácido fluorídrico) (40 %), retornando ao banho maria a 80 °C por mais 2 horas. Após este período, foi adicionada água destilada e os tubos foram centrifugados por 5 min. a 1500 rpm e o sobrenadante foi descartado. Nesta etapa, os minerais que compõem a matriz sedimentar analisada são eliminados.

A etapa seguinte do tratamento ácido consistiu na adição de 1,5 mL de uma solução 6 mol.L⁻¹ de ácido clorídrico (HCl) por 12h. Em seguida, mais 1,5 mL de uma solução 6 mol.L⁻¹ de HCl foi adicionado e deixado em banho maria a 80 °C por 2 horas.

Por fim, adicionou-se água destilada (10 mL), centrifugou-se por 5 min. a 1500 rpm e descartou-se o sobrenadante. O resíduo foi então lavado mais duas vezes, seguindo o mesmo procedimento.

Ao resíduo final, uma pequena quantidade de água destilada (3 - 5 mL) foi adicionada e o conteúdo foi transferido para frascos de vidro com tampa hermética, previamente pesados em balança analítica de precisão igual a 0,0001 g. Os frascos foram pesados novamente, agora, com a amostra. Para fins de cálculo determinou-se a massa do frasco vazio (" V_E ") e a massa do frasco + amostra (" V_S ").

Uma pequena alíquota (cerca de uma ou duas gotas) foi disposta em placas finas e esféricas de vidro, colocadas numa chapa metálica a 100 °C, onde a água foi evaporada restando apenas a amostra após os múltiplos tratamentos ácidos

Depois de retirada a sub-amostra, os frascos foram pesados novamente (" V_{sub} "), permitindo identificar, através das diferenças do peso, a massa que foi sub-amostrada na placa.

As placas esféricas foram coladas em lâminas de vidro com cola especial *Naphrax*, obtendo-se assim um *slide* que foi contado com o auxílio de um microscópio de luz com uma lente de aumento de 400 vezes

Estas análises foram realizadas no LaGPoM (Laboratório de Geoquímica Orgânica e Poluição Marinha do CEM/UFPR). A FIGURA 4 resume as etapas descritas anteriormente.

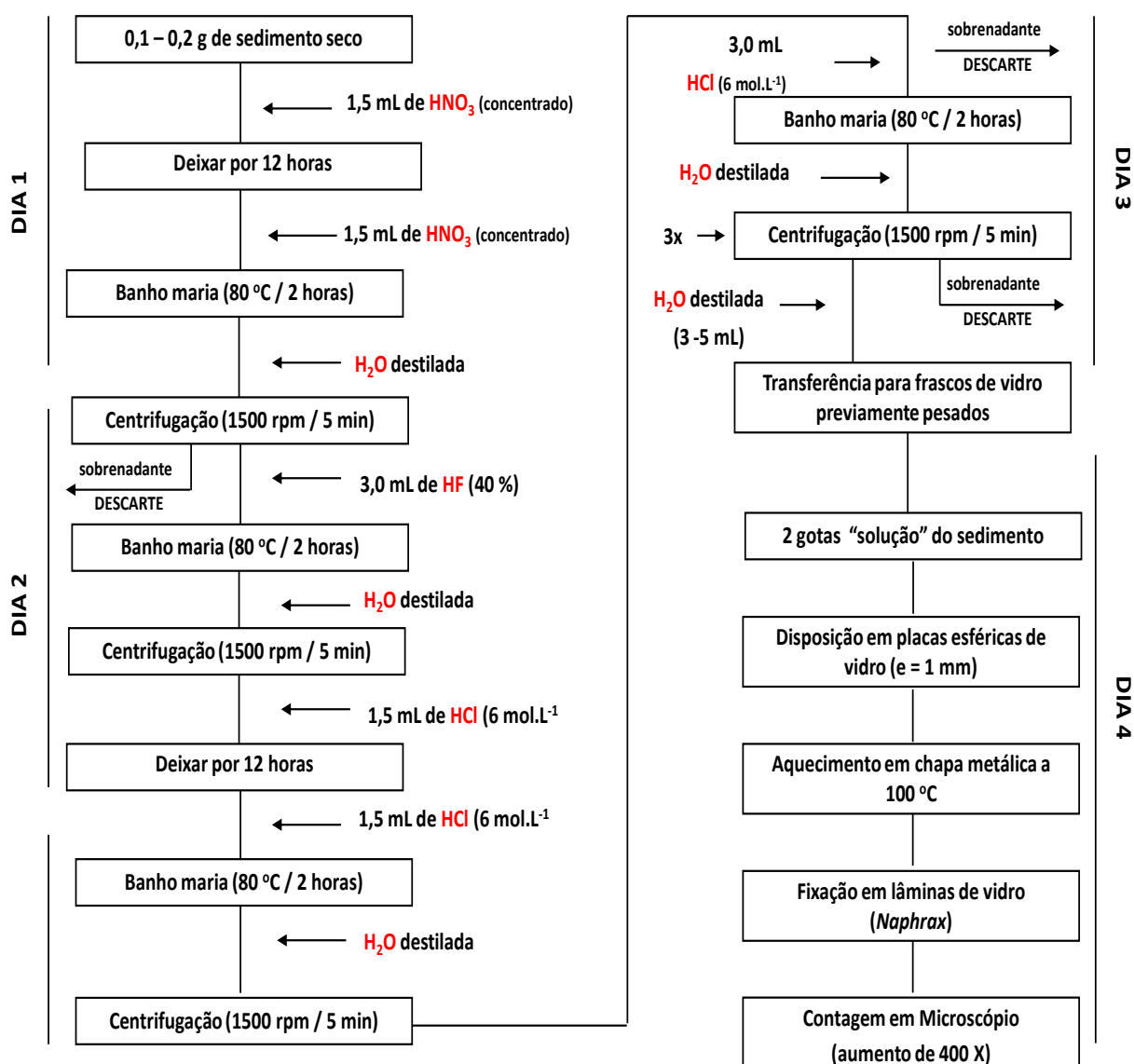


FIGURA 4 – FLUXOGRAMA DOS PROCEDIMENTOS LABORATORIAIS DAS SCPs: EXTRAÇÃO DA MATRIZ SEDIMENTAR E MONTAGEM DOS SLIDES.

Para determinar a concentração de SCPs nas amostras de sedimentos foi estabelecida a seguinte relação:

$$\text{Concentração de SCPs} = \frac{100 \cdot N}{E \cdot M}$$

Onde: N: número de partículas contadas;

M: massa de amostra utilizada, em gramas;

E: porcentagem da suspensão final evaporada na placa de vidro, definida pela expressão abaixo:

$$E = \frac{(V_S - V_{sub})}{(V_S - V_E)} * 100$$

Onde: V_S : peso do frasco + amostra, em gramas;

V_E : peso do frasco vazio, em gramas;

V_{sub} : V_S – sub-amostra, em gramas.

A concentração de SCP é dada em unidade de “número de partículas por grama de massa seca do sedimento” (gDM^{-1}).

Para cada grupo de 24 amostras, um sedimento padrão, preparado pelo Dr. Neil Rose foi analisado a fim de avaliar o método analítico envolvido nesta determinação. ROSE (2008) analisou 30 réplicas do sedimento padrão, encontrando valores entre 5541 e 6767 gDM^{-1} (número de partículas por grama de sedimento seco), sendo o valor médio de 6005 gDM^{-1} .

Para o conjunto de amostras analisadas neste trabalho, foram extraídas três amostras de sedimento padrão, sendo os resultados obtidos iguais a 4948 ± 1833 , 4823 ± 1425 e $4284 \pm 1587 \text{ gDM}^{-1}$.

Considerando o intervalo de confiança, pode se dizer que o método analítico empregado neste trabalho foi adequado, resultando em dados com alto grau de confiabilidade.

4.3. DETERMINAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs), CARBONO ORGÂNICO TOTAL (% C) E GRANULOMETRIA (% FINOS)

Neste projeto, os resultados obtidos para as SCPs foram comparados com diferentes parâmetros químicos e geológicos, cujos métodos de análise se encontram detalhadamente descritos em LIMA (2009).

Os parâmetros utilizados na comparação com as SCPs foram:

(i) somatório das concentrações dos 16 HPAs listados como prioritários pela EPA (Environmental Protection Agency) pelo caráter carcinogênico destes compostos (Σ -16HPAs): corresponde aos HPAs naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo (a) antraceno, criseno, benzo (b+k) fluoranteno, benzo (a) pireno, indeno (1,2,3-cd) pireno, dibenzo (a,h) antraceno, e benzo (g,h,i)pireno.

(ii) somatório das concentrações dos HPAs de maior massa molecular (MM >202, > 4 anéis aromáticos), associados com processos pirolíticos (Σ -HPAs (4 - 6) anéis): corresponde aos HPAs fluoranteno, pireno, benzo (a) antraceno, criseno, benzo (b+k) fluoranteno, benzo (a) pireno, indeno (1,2,3-cd) pireno, dibenzo (a,h) antraceno e benzo (g,h,i) perileno.

(iii) carbono orgânico total (% C):

(iv) granulometria (% finos): corresponde a porcentagem de sedimentos finos, com tamanho de grão inferior a 0.062 mm.

4.4. CÁLCULO DA CORRELAÇÃO ESTATÍSTICA ENTRE SCPs E OS DEMAIS PARÂMETROS

Para verificar a existência de correlação entre as SCPs e os demais parâmetros analisados (PAHs, %C e %lama) foram estabelecidas regressões lineares, utilizando o coeficiente de correlação linear.

O coeficiente de correlação linear, também denominado de “coeficiente de correlação produto-momento” ou “ r de Pearson” mede o grau da correlação e a direção da mesma (positiva ou negativa) entre duas variáveis de escala métrica. Este coeficiente, normalmente representado por r assume valores entre -1 e 1, sendo que para $r = 1$ têm-se uma correlação positiva perfeita entre as duas variáveis, isto é, uma aumenta em função do aumento da outra. Já quando $r = -1$ a correlação é negativa perfeita e quando o valor for muito próximo a 0 significa que as duas variáveis não dependem linearmente uma da outra.

O outro coeficiente utilizado foi o de determinação (R^2), que afere o quanto a variação da variável y pode ser explicada pela reta de regressão, sendo considerado forte quando o valor for superior a 0,70.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. DISTRIBUIÇÃO DAS SCPs NOS TESTEMUNHOS

Os resultados obtidos das concentrações de SCPs, em número de partículas por grama de sedimento seco (gDM^{-1}) com o erro padrão para cada uma das camadas dos três testemunhos estudados, estão disponíveis abaixo (TABELA 2).

TABELA 2 – CONCENTRAÇÃO DE SCPs (gDM^{-1}) PELA PROFUNDIDADE NOS TESTEMUNHOS AP - CANAL DE SANTANA, AMAPÁ; PA - IGARAPÉ ANANÍ E PP - IGARAPÉ PIRAÍBA, PARÁ

Profundidade média (cm)	AP	PA	PP
0,5	275 ± 190	5251 ± 2573	5105 ± 3537
1,5	534 ± 524	787 ± 546	1149 ± 1126
2,5	1404 ± 1376	2904 ± 1643	4664 ± 1616
3,5	603 ± 591	2533 ± 1110	2562 ± 1450
4,5	n.d.	716 ± 497	2441 ± 1196
5,5	n.d.	799 ± 783	1639 ± 927
6,5	n.d.	3578 ± 1753	2217 ± 2173
7,5	n.d.	1761 ± 996	1737 ± 1203
8,5	1743 ± 986	2000 ± 1131	1271 ± 1245
9,5	320 ± 314	465 ± 456	2533 ± 1433
10,5	898 ± 623	n.d.	2125 ± 1203
11,5	n.d.	549 ± 538	2018 ± 1142
12,5	303 ± 297	468 ± 459	2451 ± 981
13,5	n.d.	912 ± 632	1688 ± 1654
14,5	n.d.	490 ± 480	2651 ± 1060
15,5	656 ± 643	n.d.	1681 ± 951
16,5	n.d.	474 ± 465	1995 ± 1955
17,5	1056 ± 597	n.d.	1479 ± 725
18,5		723 ± 708	n.d.
19,5		583 ± 571	1731 ± 199
20,5		n.d.	n.d.
21,5		848 ± 587	n.d.
22,5		308 ± 301	n.d.
23,5		1027 ± 712	1460 ± 1431
24,5		1113 ± 772	1049 ± 1028
25,5			785 ± 544
26,5			n.d.
27,5			n.d.
28,5			610 ± 598
29,5			1797 ± 881
30,5			870 ± 493

Para melhor visualização da distribuição vertical das SCPs, foram gerados perfis verticais das concentrações nas diferentes profundidades dos testemunhos (FIGURA 5).

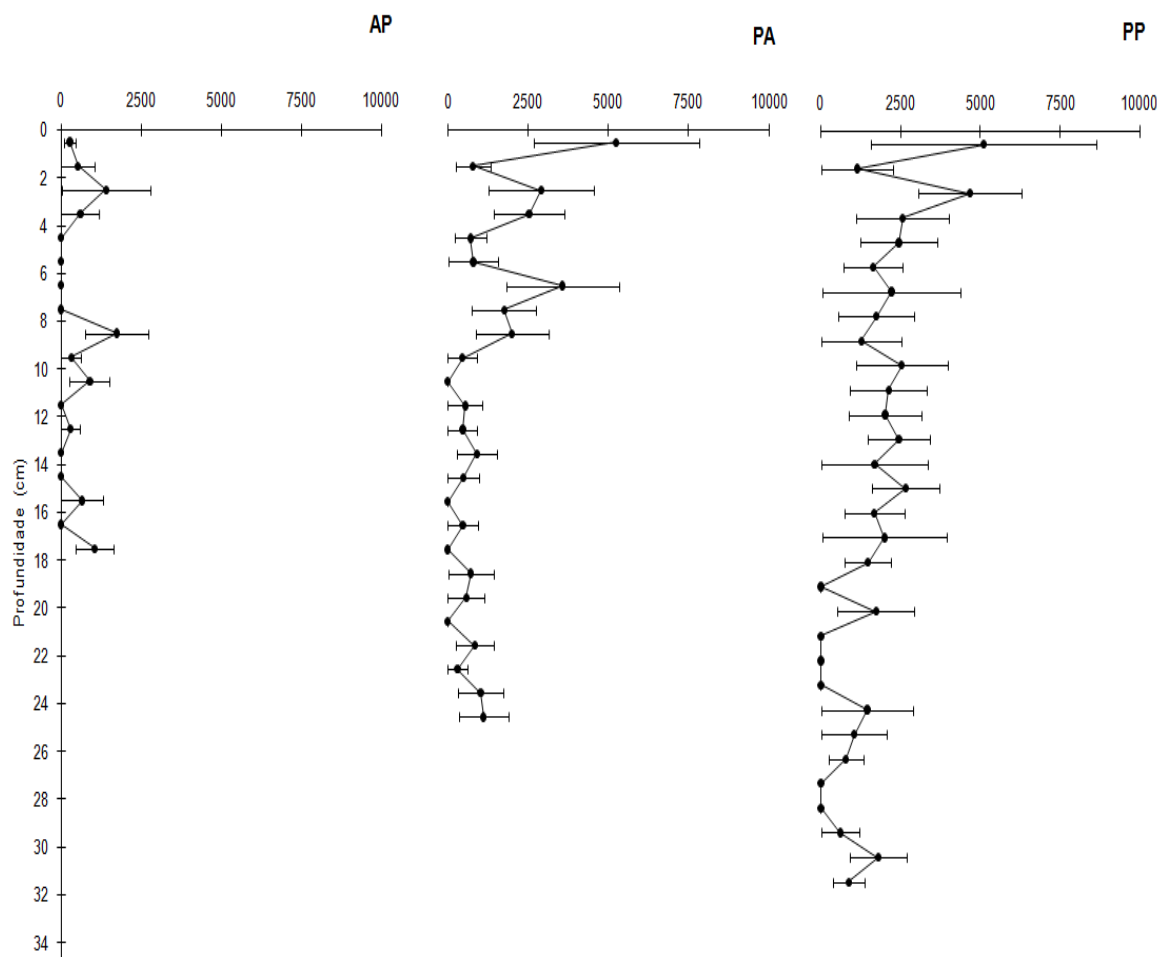


FIGURA 5 – PERFIS VERTICAIS DE DISTRIBUIÇÃO DE SCPs (gDM^{-1}) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (cm), COM BARRA DE ERROS BASEADO NO INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95%, NOS TESTEMUNHOS COLETADOS NA ZONA COSTEIRA AMAZÔNICA, AMAPÁ E PARÁ.

Em geral, valores constantes e próximos ao limite de detecção do método foram verificados nas seções próximas a base dos testemunhos, seguida de leves variações nas seções intermediárias e maiores concentrações próximas a superfície.

O testemunho coletado no Canal de Santana (AP) apresentou as menores concentrações de SCPs, com valores variando de não detectável a 1743 gDM^{-1} . Pode-se notar dois picos de concentração ligeiramente mais altos nas seções de 8,5 cm ($1743 \pm 986 \text{ gDM}^{-1}$) e 2,5 cm ($1404 \pm 1376 \text{ gDM}^{-1}$).

O perfil vertical do testemunho AP difere da distribuição verificada nos demais testemunhos, onde as maiores concentrações ocorreram nas seções de topo das colunas sedimentares.

Esta diferença de padrão próximo ao topo pode ser atribuída ao local onde AP foi coletado, em um banco de lama, próximo a desembocadura do canal, onde a corrente de maré atua com maior intensidade, dificultando a deposição. Os testemunhos PA e PP foram obtidos em área de manguezal, local mais propício a deposição do material que alcança a coluna d'água.

As maiores concentrações de SCPs para a região estudada foram registradas nos testemunhos PA e PP, coletados nas imediações do Distrito Industrial de Icoarací, em Belém e da cidade de Barcarena.

A distribuição das SCPs no testemunho PA apresentou um perfil com valor máximo na seção de topo ($5251 \pm 2573 \text{ gDM}^{-1}$). As menores concentrações ocorreram próximo a base do testemunho, permanecendo praticamente constantes até um ligeiro aumento entre 6,5 e 2,5 cm, onde as concentrações alcançaram valores iguais a $3578 \pm 1753 \text{ gDM}^{-1}$ e $2904 \pm 1643 \text{ gDM}^{-1}$, respectivamente.

A tendência do perfil foi de valores baixos e constantes na base com um aumento brusco e progressivo na direção base para o topo, evidenciando de forma clara o início da introdução das partículas e o aporte recente.

Essa tendência também foi verificada no testemunho PP, entretanto o aumento das concentrações desde a base até o topo ocorreu de forma mais gradual e os valores registrados ao longo do testemunho foram mais altos, evidenciando a maior proximidade com as fontes emissoras. Foi encontrado um pico de $4664 \pm 1616 \text{ gDM}^{-1}$ na profundidade de 2,5 cm, seguido do máximo registrado de $5105 \pm 3537 \text{ gDM}^{-1}$ na seção de superfície do topo.

Os valores encontrados neste trabalho são inferiores quando comparados com outros estudos realizados no hemisfério norte e, recentemente, no hemisfério sul (TABELA 3).

Em lagos remotos na Europa, FERNÁNDEZ *et al.* (2002) encontrou concentrações elevadas de SCPs. Embora a região não apresente fontes de poluição local, recebem aportes atmosféricos de diferentes regiões industrializadas da Europa. No estudo realizado por ROSE & APPLEBY (2005) no Reino Unido o máximo identificado foi no sul da Escócia, sendo as maiores concentrações de SCPs já registradas em todo o globo. No estuário de Santos e São Vicente, onde se localiza o maior pólo industrial da América do Sul (ABREU, 2008), altas concentrações de SCPs também foram registradas.

TABELA 3 – CONCENTRAÇÃO MÁXIMA DE SCPs ENCONTRADAS NESSE ESTUDO E EM DIVERSOS ESTUDOS EM DIFERENTES REGIÕES DO MUNDO.

Local	Conc. Máx (gDM ⁻¹)	Fonte
Canal de Santana - Amapá	1.743	presente estudo
Distr. Industrial de Icoaraci - Piraíba - Pará	5.105	
Distr. Ind. de Icoaraci - Ananí - Pará	5.252	
Baia do Almirantado, Antártica	645	MARTINS <i>et al.</i> (2009)
Laguna Chica de San Pedro, Chile	1.100	CHIRINOS <i>et al.</i> (2006)
Lagos nos Alpes Julian, Eslovênia	6.000	MURI <i>et al.</i> (2006)
Lago Taihu, China	9.000	ROSE <i>et al.</i> (2004)
Lochnagar, Escócia	20.000	YANG <i>et al.</i> (2001)
Estuário de Santos e São Vicente, SP, Brasil	25.500	ABREU (2008)
Lagos remoto na Europa	60.000	FERNÁNDEZ <i>et al.</i> (2002)
Sul da Escócia	150.000	ROSE & APPLEBY (2005)

Entretanto, as concentrações são mais altas do que as encontradas na Antártica, área remota que não apresenta atividade industrial, onde as concentrações variaram entre não detectado e 645 gDM⁻¹ (MARTINS *et al.*, 2009).

Em outros estudos como o realizado no Lago Taihu por ROSE *et al.* (2004) a área foi caracterizada com moderada poluição e nos Alpes Julian, por MURI *et al.* (2006), o valor encontrado foi mais próximo ao máximo registrado nesse estudo. Entretanto, os lagos estudados na Eslovênia foram descritos como sujeitos a um mínimo impacto antrópico.

Com base nas comparações dos registros dos níveis de SCPs desta região com outras do mundo e considerando que essas partículas estão diretamente associadas a fontes antrópica, pode-se inferir que a área em questão recebe influência das atividades industriais e urbanas, porém com menor influência que em outras regiões já estudadas.

5.2. INTEGRAÇÃO ENTRE OS DADOS DE SCPs E OS OUTROS PARÂMETROS ANALISADOS

A seguir são apresentados os perfis de distribuição das concentrações de Σ -16 HPAs, Σ -HPAs (4 - 6) anéis, carbono orgânico total (% C), granulometria (% finos) e das SCPs nos testemunhos da Zona Costeira Amazônica – AP (Canal de Santana, AP), PA (Igarapé Ananí, PA) e PP (Igarapé Piraíba, PA).

5.2.1. Testemunho AP – Canal de Santana, Amapá

Os perfis das variações das SCPs e dos parâmetros analisados em função da profundidade, no testemunho AP, são apresentados na figura abaixo (FIGURA 6).

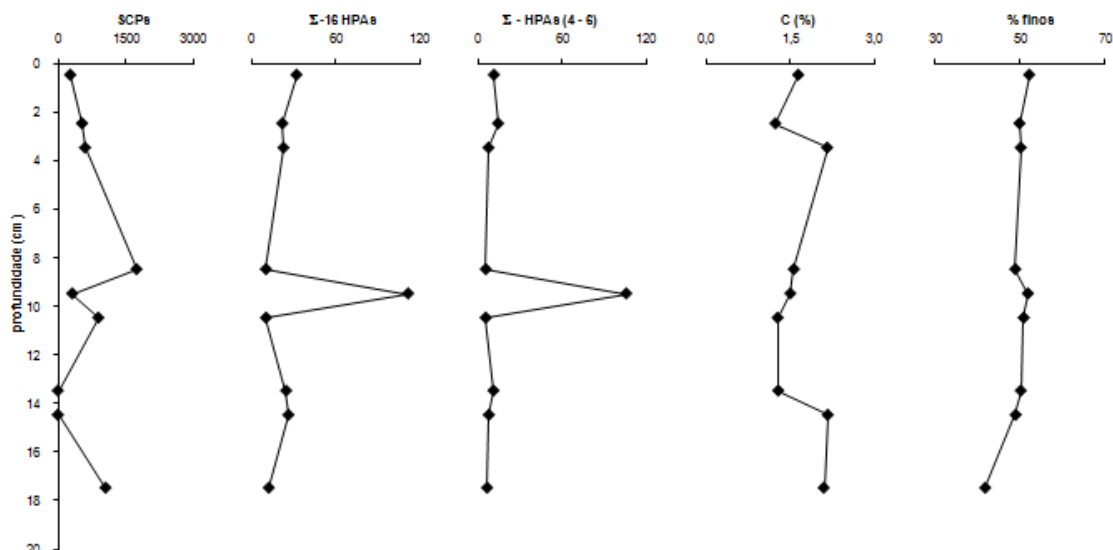


FIGURA 6 – PERFIS VERTICAIS DAS CONCENTRAÇÕES DE SCPs (gDM⁻¹), Σ-16HPAs (ng.g⁻¹), Σ-HPAs (4 – 6) ANÉIS (ng.g⁻¹), CARBONO ORGÂNICO TOTAL (%) E GRANULOMETRIA (% DE FINOS) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (cm) NO TESTEMUNHO AP - CANAL DE SANTANA (AP).

Os perfis de Σ-16 HPAs e Σ-HPAs (4 - 6) anéis não possuem uma distribuição semelhante ao perfil de SCPs. Segundo LIMA (2009) os valores de HPAs encontrados não apresentaram variações significativas ao longo do testemunho e as concentrações são reflexos do *background* da região, exceto na profundidade de 10,5 cm, que pode estar relacionado ao maior aporte de compostos derivados da queima de biomassa.

De fato, nesta profundidade foram verificadas concentrações mais altas em relação às demais seções, para os seguintes HPAs de 6 anéis: indeno(1,2,3-cd)pireno (23,2 ng.g⁻¹), dibenzo(a,h)antraceno (13,2 ng.g⁻¹) e benzo(g,h,i)perileno (63,0 ng.g⁻¹).

O perfil do percentual de carbono orgânico também não se mostrou semelhante ao das SCPs. Segundo LIMA (2009), o valor médio foi de 1,7%, com mínimo de 1,2% e máximo de 2,2%, sendo que a área de coleta sofre influência das variações de maré, além de apresentar deposição de material diferenciado.

A ausência de semelhança pode ser explicada pelo aporte natural de carbono orgânico para o sedimento desta região, considerando as múltiplas fontes terrígenas que podem ocorrer. Também pode ser caracterizada pelas elevadas concentrações de perileno (234,8 a 503,3 ng.g⁻¹), HPA que tem origem diagenética, e relacionada ao aporte material terrígeno (VENKATESAN, 1988).

Os teores de finos apresentam uma leve tendência de aumento na direção base-topo, com valores entre 41,8 e 52,2 (média = 49,4 ± 2,9) (LIMA, 2009). Entretanto, de modo geral, o perfil tem uma distribuição homogênea, indicando a ausência de mudanças no processo deposicional local. Assim, não se pode atribuir nenhuma relação direta nas variações registradas das concentrações das SCPs com a porcentagem de finos, ou seja, os aportes atmosféricos parece não influenciar no processo deposicional.

Nesse testemunho não foi verificada nenhuma correlação de Pearson (r) ou linear (R²) significativa entre os parâmetros analisados e as SCPs (TABELA 4). Os gráficos das correlações lineares entre os diferentes parâmetros comparados são mostrados na FIGURA 7.

TABELA 4 – VALORES DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DE PEARSON (r) E LINEAR (R²) ENTRE OS PARÂMETROS ESTUDADOS E AS SCPs NO TESTEMUNHO AP – CANAL DE SANTANA (AP).

	SCPs	
	r	R ²
Σ-16 HPAs	-0,38	0,15
Σ-HPAs (4 - 6)	-0,24	0,06
C (%)	-0,02	0,00
% finos	-0,40	0,16

A falta de correlação estatística entre as SCPs e Σ-16 HPAs esta relacionada às diferentes fontes de HPAs que ocorrem na região, como a queima de biomassa vegetal e as fontes petrogênicas (derrames, óleos de embarcações, descartes industriais e domésticos). Uma forte correlação seria esperada caso a maioria dos 16 HPAs estivessem relacionadas às mesmas fontes que as SCPs, ou seja, processos pirolíticos associados a queima de combustíveis fósseis.

Já no caso da Σ -HPAs (4 - 6) anéis, a falta de correlação parece estar associada ao fato de que estes HPAs, são provenientes da queima de biomassa vegetal ou da ocorrência de diagênese, enquanto as SCPs são oriundas apenas da queima de combustíveis fósseis.

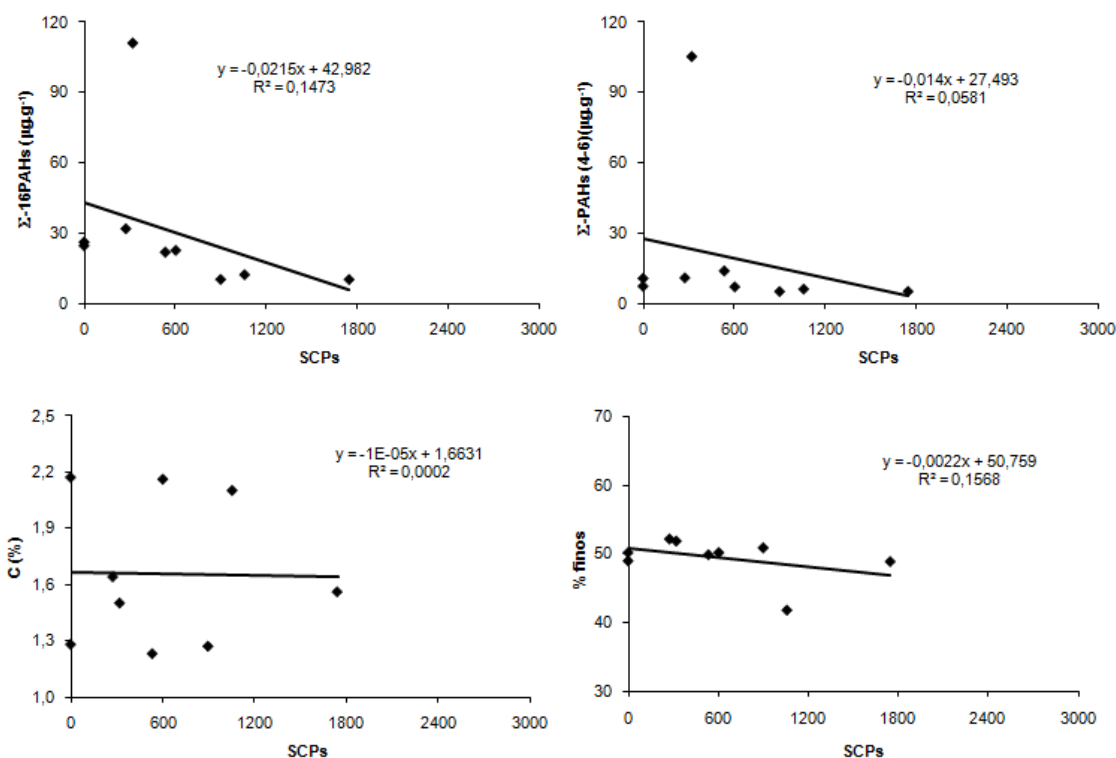


FIGURA 7 – GRÁFICO DAS CORRELAÇÕES LINEARES ENTRE OS DIFERENTES PARÂMETROS E AS SCPs NO TESTEMUNHO AP.

Como verificado anteriormente, a seção 10,5 cm apresentou concentrações de HPAs discrepantes em relação às demais seções do testemunho. Desconsiderando este resultado da matriz de correlação, obtêm valores de r iguais a -0,84 (Σ -16 HPAs) e -0,58 (Σ -HPAs (4 - 6) anéis) indicando uma correlação inversa entre os parâmetros, sugerindo que o aumento nas contribuições de SCPs corresponde a uma diminuição nos aportes de HPAs de fontes diversas.

Em relação ao carbono orgânico, pode-se considerar os diversos aportes naturais nesta região, devido às diversas fontes terrígenas existentes. Assim, pode-se atribuir que as fontes naturais de carbono são mais expressivas que as fontes antrópicas relacionadas ao aporte de SCPs. Este tipo de comportamento também foi identificado por ABREU (2008), onde mesmo encontrando altos níveis de SCPs e considerando as inúmeras fontes antrópicas do Estuário de Santos e São Vicente, o aporte natural terrígeno era mais relevante.

A fraca correlação entre a porcentagem de finos e a concentração de SCPs indica que a introdução das SCPs nos sedimentos independe do tipo de sedimento depositado na região, ou seja, a relação direta é com o aporte atmosférico e não com o aporte sedimentar.

A análise das correlações deve ser avaliada com parcimônia devido aos valores de SCPs serem próximos do limite de detecção do método, considerando o intervalo de confiança, assim, são registradas variações pouco perceptíveis.

5.2.2. Testemunho PA – Distrito Industrial de Icoaracá, Igarapé Ananí, Pará

Os perfis das variações das SCPs e dos parâmetros analisados em função da profundidade, no testemunho PA, são apresentados na figura abaixo (FIGURA 8).

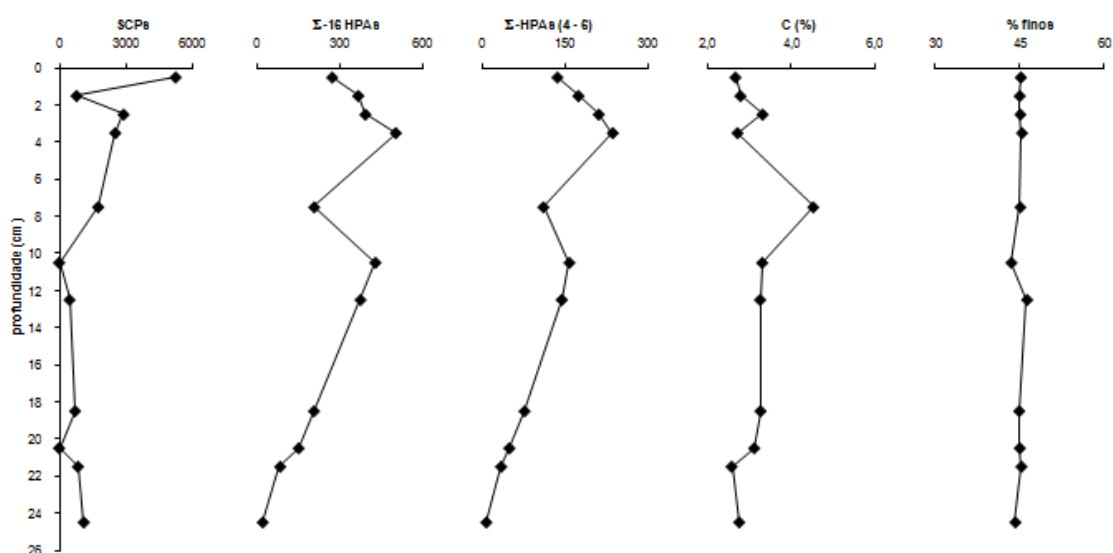


FIGURA 8 – PERFIS VERTICAIS DAS CONCENTRAÇÕES DE SCPs (gDM⁻¹), Σ-16 HPAs (ng.g⁻¹), Σ-HPAs (4 - 6) ANÉIS (ng.g⁻¹), CARBONO ORGÂNICO TOTAL (%) E GRANULOMETRIA (% DE FINOS) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (cm) NO TESTEMUNHO PA – IGARAPÉ ANANÍ (PA).

As Σ-16 HPAs e Σ-HPAs (4 – 6) anéis apresentaram acentuado aumento desde a base (25 cm), até os 10 cm de profundidade. Uma pequena queda nas concentrações de HPAs ocorre em 7 cm, seguido de um novo aumento até 4 cm, e uma pequena queda desde esta seção até o topo do testemunho. Apenas para o intervalo de profundidade entre 7 e 3 cm, nota-se uma semelhança com o perfil das SCPs. Entretanto, de uma maneira geral, tanto HPAs quanto SCPs mostram uma tendência de aumento de concentrações da base para o topo, sugerindo um crescimento no aporte recente de HPAs e de produtos da queima de combustíveis fósseis, como as SCPs.

A variação de C (%) foi pequena, sem uma tendência clara de aumento ou diminuição, com valores entre 2,6 e 4,5% (média = $3,1 \pm 0,5$). Exceção apenas a seção de 7 cm que apresentou valores ligeiramente maiores em relação à média geral do testemunho.

O percentual de finos variou entre 43,5 e 46,3 (média = $45,0 \pm 0,7$) sendo constante ao longo do testemunho. Desta maneira, tanto o teor de carbono orgânico quanto a granulometria, não parecem ser fatores que explicam as variações observadas no perfil vertical das SCPs.

O resultado das correlações estatísticas entre os parâmetros estudados por LIMA (2009) e as SCPs no testemunho PA estão disponíveis na TABELA 5. Os gráficos de correlação linear são apresentados na FIGURA 9.

TABELA 5 – VALORES DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DE PEARSON (r) E LINEAR (R^2) ENTRE OS PARÂMETROS ESTUDADOS E AS SCPs NO TESTEMUNHO PA – IGARAPÉ ANANI (PA).

	SCPs	
	r	R^2
$\Sigma-16\text{HPAs}$	0,18	0,03
$\Sigma\text{-HPAs (4 - 6)}$	0,37	0,14
C (%)	-0,24	0,02
% finos	0,22	0,05

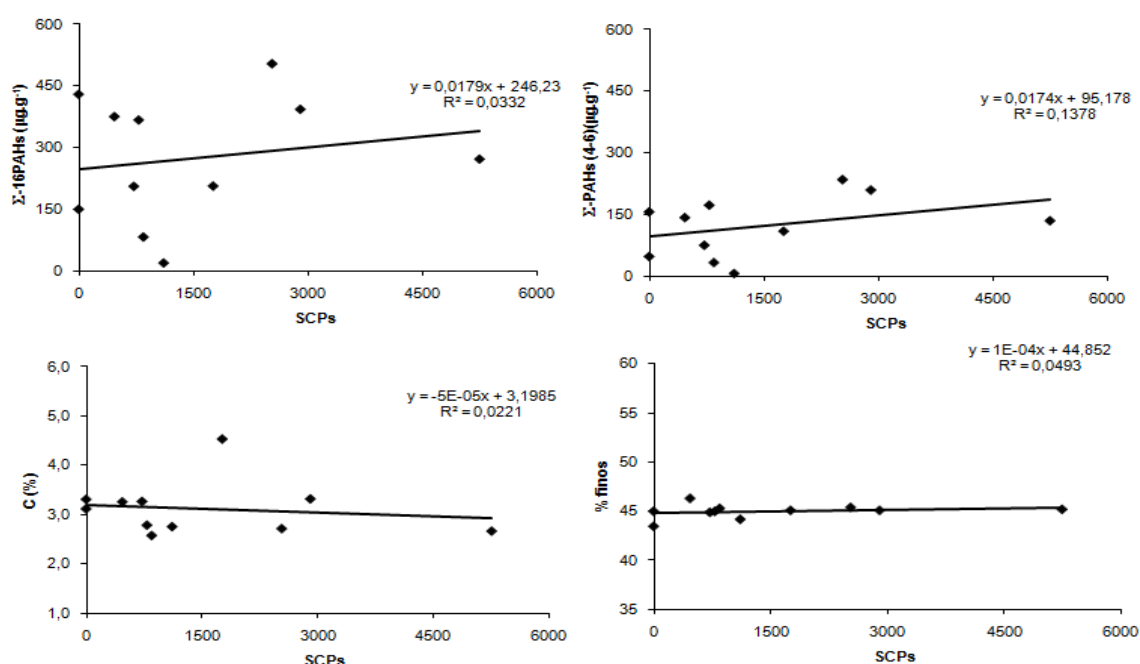


FIGURA 9 – GRÁFICO DAS CORRELAÇÕES LINEARES ENTRE OS DIFERENTES PARÂMETROS E AS SCPs NO TESTEMUNHO PA.

Assim como no testemunho AP os coeficientes encontrados indicaram uma fraca correlação entre todos os parâmetros. O valor de r igual a 0,37 entre HPAs (4 – 6) anéis e as SCPs sugere que algumas amostras dos perfis sedimentar possam ser correlacionadas e, portanto, as fontes destes compostos e da SCPs seriam coincidentes. De fato, LIMA (2009) trabalhando com razões entre diferentes isômeros de HPAs (fluoranteno / pireno e indeno(1,2,3-c,d)pireno / benzo(g,h,i)perileno) verificou que a origem predominante dos HPAs de maior massa molecular na região é a queima de combustíveis fósseis, porém, outras fontes de combustão como biomassa vegetal também contribuem significativamente o que justificaria a ausência de um valor de coeficiente de correlação mais elevado.

5.2.3. Testemunho PP – Distrito Industrial de Icoarací, Igarapé Piraíba, Pará

Os perfis das variações das SCPs e dos parâmetros analisados em função da profundidade, no testemunho PP, são apresentados na figura abaixo (FIGURA 10).

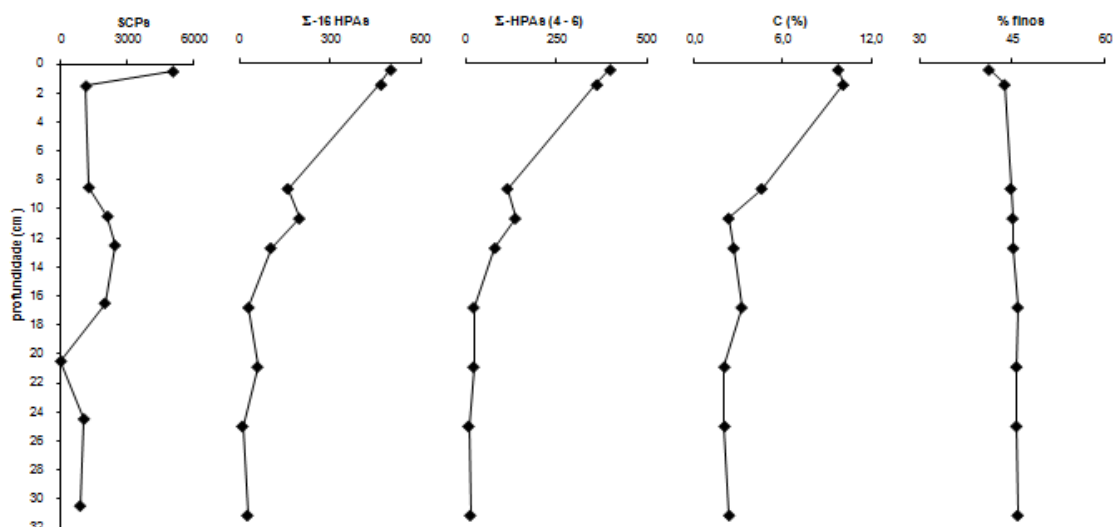


FIGURA 10 – PERFIS VERTICAIS DAS CONCENTRAÇÕES DE SCPs (gDM⁻¹), Σ-16 HPAs (ng.g⁻¹), Σ-HPAs (4 - 6) ANÉIS (ng.g⁻¹), CARBONO ORGÂNICO TOTAL (%) E GRANULOMETRIA (% DE FINOS) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (cm) NO TESTEMUNHO PP – IGARAPÉ PIRAÍBA (PA).

Os maiores valores da Σ-16 HPAs foi registrada nas camadas superficiais do testemunho estudado, como reflexos dos aportes recentes. Valores de *background* ocorrem desde a base do testemunho até 17 cm, quando ocorre um aumento pronunciado na concentração destes compostos, o que também é observado com Σ-HPAs (4 - 6) anéis. Os HPAs (4 - 6) anéis representam mais que 50% dos HPAs

totais, caracterizados como derivados da combustão (LIMA, 2009). De maneira geral essa tendência também é identificada nos perfis de SCPs, indicando atividade antrópica recente.

O teor de finos variou 41,4 e 45,9 % (média = $44,8 \pm 1,4$), sendo que os menores valores foram encontrados nas seções de topo. O teor de carbono orgânico variou de 2,04 e 10,1%, com valores constantes entre a base e 10 cm e um aumento significativo nos primeiros centímetros do topo. Os elevados valores na superfície podem ser atribuídos aos resíduos orgânicos gerados por indústrias de produção de couro, que lançam quantidades significativas de material orgânico nesta região. A semelhança qualitativa entre os perfis dos HPAs, SCPs e carbono orgânico sugere que as fontes de HPAs e SCPs podem contribuir para a distribuição vertical do carbono orgânico neste testemunho.

A TABELA 6 apresenta os coeficientes de correlação entre os parâmetros analisados e as SCPs no testemunho PP enquanto os gráficos da correlação linear são apresentados na FIGURA 11.

TABELA 6 – VALORES DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DE PEARSON (r) E LINEAR (R^2) ENTRE OS PARÂMETROS ESTUDADOS E AS SCPs NO TESTEMUNHO PP – IGARAPÉ PIRAÍBA (PA).

	SCPs	
	r	R^2
Σ -16 HPAs	0,59	0,35
Σ -HPAs (4 - 6)	0,37	0,39
C (%)	0,52	0,27
% finos	-0,79	0,63

Os valores dos coeficientes encontrados são maiores que nos demais testemunhos, sugerindo uma maior correlação entre parâmetros para as amostras desta região.

Assim com no testemunho PA, LIMA (2009) calculou valores de razões entre diferentes isômeros de HPAs (fenantreno / antraceno, fluoranteno / pireno e indeno(1,2,3-c,d)pireno / benzo(g,h,i)perileno) e verificou que a origem predominante dos HPAs de maior massa molecular na região é a queima de combustíveis fósseis, sendo outras fontes de combustão como biomassa vegetal, menos significativas, o que justificaria um valor de coeficiente de correlação mais elevado entre SCPs e HPAs.

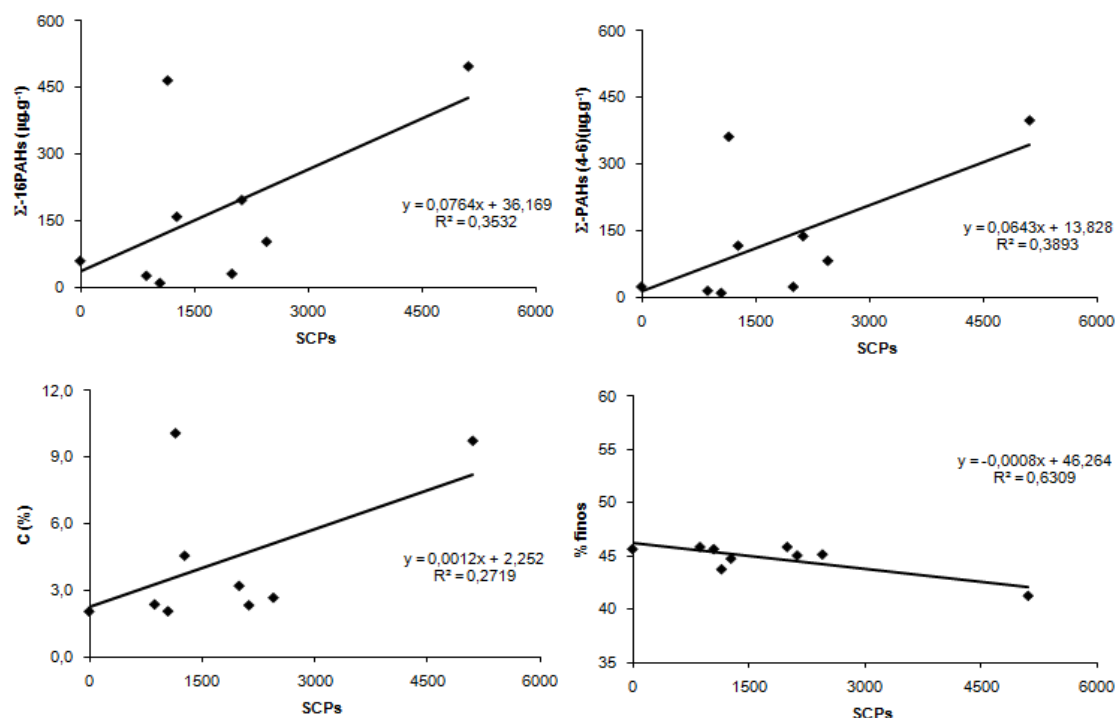


FIGURA 11 – GRÁFICO DAS CORRELAÇÕES LINEARES ENTRE OS DIFERENTES PARÂMETROS E AS SCPs NO TESTEMUNHO PP.

De modo geral, a ausência de correlação entre HPAs e SCPs no testemunho AP esta relacionada ao fato de as principais fontes de HPAs nesta região serem da combustão de biomassa. A ausência de uma região industrial de grande porte nas proximidades da área de estudo sugere que as SCPs possam ser provenientes de outros locais com atividades humanas e industriais mais intensificadas.

No testemunho PA, o baixo valor de correlação entre HPAs e SCPs reflete a multiplicidade de fontes dos compostos orgânicos, ou seja, processos de queima de biomassa e combustíveis fósseis. Enquanto isso, o testemunho PP apresentou um maior coeficiente de correlação sugerindo que esta região está sob predominância da queima de combustíveis fósseis.

Ainda, o testemunho PP apresentou as maiores concentrações de todos os indicadores estudados, mostrando uma maior proximidade com a fonte de emissão desses poluentes.

O testemunho AP apresentou os maiores teores de finos e as menores concentrações de todos os parâmetros de avaliação, ressaltando a falta de relação entre a deposição dos compostos e uma granulometria favorável. Tal situação está relacionada à distância entre as fontes de HPAs e SCPs e a área de estudo, já que

se não há aporte, não há acumulação. FERNÁNDEZ *et. al.* (2002) estudando lagos em diferentes regiões da Europa e MURI *et. al.* (2006) na Eslovênia, compararam as concentrações de SCPs e HPAs, encontrando uma forte correlação. Esses autores identificaram uma diferença na deposição desses compostos, atribuindo que as SCPs refletem uma poluição regional, enquanto os HPAs podem ser relacionados a uma escala maior. A forte correlação entre esses indicadores também foi encontrada por ABREU (2008) no estuário de Santos e São Vicente, entretanto os valores detectados são mais elevados do que os registrados nesse estudo.

Por outro lado, MARTINS *et al.* (2009) verificou a ausência de correlação entre HPAs e SCPs em sedimentos da Baía do Almirantado, Antártica. O autor justifica tal resultado ao fato de que as SCPs serem relacionadas às atividades indústrias desenvolvidas na América do Sul enquanto os HPAs são oriundos da queima de combustíveis fósseis na região das estações de pesquisa.

Vale lembrar que cada área de estudo apresenta suas peculiaridades de modo que a comparação entre diferentes indicadores é necessária para se estabelecer quais são os mais adequados para determinados tipos de atividades humanas.

5.3. DESCRIÇÃO DO HISTÓRICO DAS ATIVIDADES HUMANAS NA ZCA ATRAVÉS DAS SCPs

A figura abaixo apresenta os perfis verticais de distribuição das SCPs em termos de valores médios por intervalo de profundidade nos testemunhos estudados. As faixas foram estabelecidas para evidenciar de forma mais clara o padrão de acumulação das partículas na região, permitindo uma melhor associação com os eventos históricos.

A partir do perfil de SCPs no testemunho PA foi possível verificar algumas fases principais. As seções são: (I) base – 8,5 cm: valores baixos e constantes, refletindo a ausência de atividade industrial significativa e pouca ocupação urbana; (II) 8,5 – 5,5 cm: rápido aumento da concentração que pode ter sido pelos incentivos fiscais para ocupação e industrialização da região; (III) 5,5 – 3,5 cm: decréscimo dos valores de SCPs possivelmente pela estagnação do processo de industrialização e de ocupação e; (IV) 3,5 cm – topo: pico de concentração pelos novos incentivos e reestruturação dos distritos industriais, crescimento populacional, formação de grandes centros urbanos e atividades recentes.

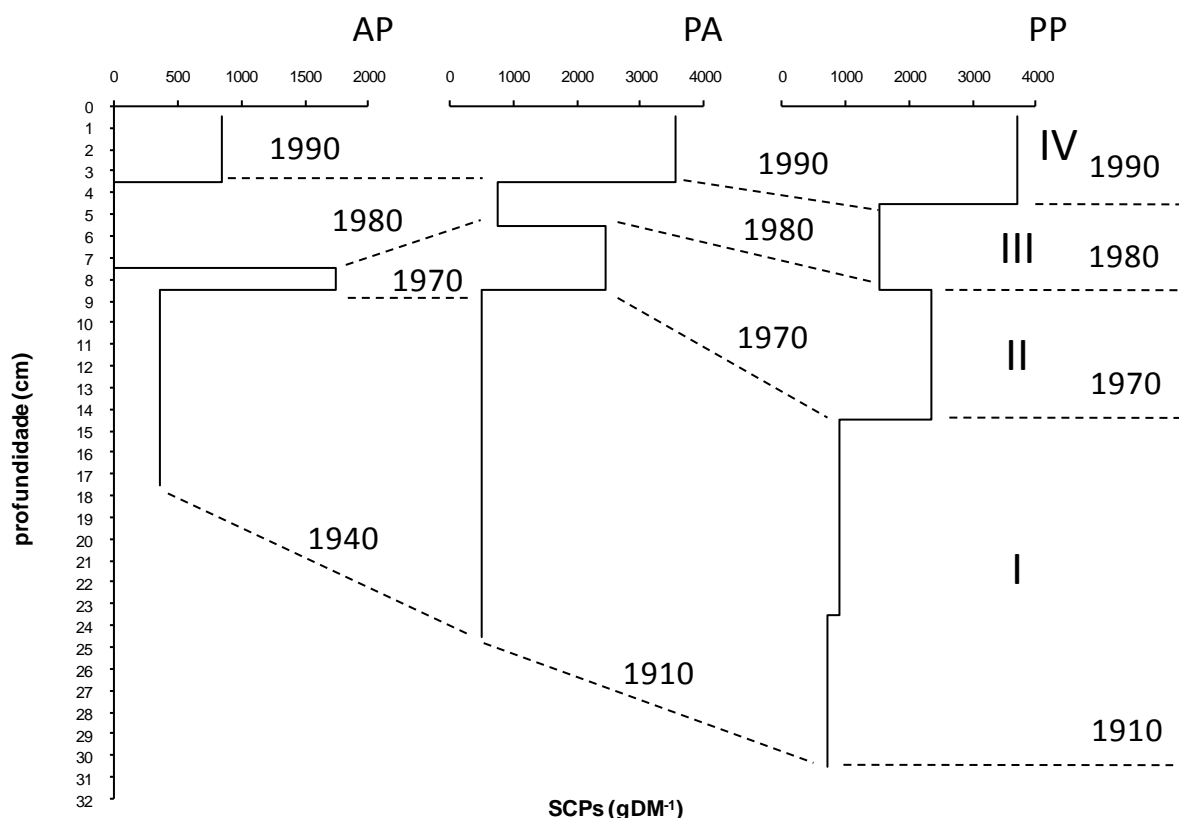


FIGURA 12 – PERFIS VERTICAIS DE SCPs (gDM⁻¹) EM FAIXAS DE MÉDIAS EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (cm), NOS TESTEMUNHOS COLETADOS NA ZONA COSTEIRA AMAZÔNICA, AMAPÁ E PARÁ. AS DATAS FORAM ESTIMADAS DE ACORDO COM OS EVENTOS HISTÓRICOS DE OCUPAÇÃO INDUSTRIAL E HUMANA NA REGIÃO.

As fases identificadas nesse testemunho podem ser extrapoladas para os demais, já que este testemunho reflete as principais fontes emissoras das partículas, ou seja a região de Belém e Barcarena. Como a região do testemunho AP é mais distante, as concentrações foram menores, e as quedas nas concentrações foram mais bruscas, chegando a não serem detectadas. Isso também indica que a emissão local é menos significativa, justamente pela região apresentar um processo de industrialização e urbanização menos intenso e mais recente.

De acordo com essas seções foi possível estabelecer um breve histórico da ocupação da região, com os eventos de maior importância.

A seção (I) representa o início mais significativo das atividades antrópicas contribuintes para emissão de SCPs. Assim, considera-se o evento que ocasionou a ocupação da região do Amapá em maior escala a descoberta do manganês por volta dos anos 40. Já nos testemunhos referente ao Pará pode-se dizer que o início foi devido às atividades do porto em 1910.

Na década de 1960 inicializa o período de implantação de grandes projetos em toda região Amazônica, sendo que em 1968 o governo institui a SUDAN (Superintendência do Desenvolvimento da Amazônia), com o objetivo de distribuir incentivos fiscais e autorizar créditos para investimentos na indústria e agricultura, a fim de criar pólos de desenvolvimento. Então, na seção (II) o rápido aumento das concentrações pode ser atribuído aos anos 60-70, com pico máximo em 1980, quando as atividades portuárias de Belém se estabeleceram de forma mais significativa, desenvolvendo ao seu entorno algumas vilas e indústrias.

Com o fim dos grandes investimentos na Amazônia, a indústria se tornou restrita e em função crise econômica houve a retração dos investimentos a partir dos anos 80, acentuando ainda mais os problemas estruturais da indústria brasileira (CARVALHO, 1994). Essa instabilidade econômica poderia ser associada ao decréscimo dos valores registrados em torno da profundidade de 5 cm (III).

Segundo LOUREIRO & PINTO (2005) com as crises do petróleo de 1973 e 1979 algumas indústrias foram transferidas para a Amazônia, especialmente no Pará. Entretanto, apesar desse suposto desenvolvimento, o governo brasileiro adquiriu enormes dívidas externas, ocasionando a estagnação econômica nos anos de 1980 e 1990, limitando o desenvolvimento da região

Ao longo da década de 90, a economia do Estado do Pará foi redirecionada à industrialização através da recuperação da credibilidade financeira e da capacidade de investimentos em projetos de infra-estrutura, como estradas, saneamento e energia. A partir de iniciativas governamentais, como incentivos fiscais e isenção de impostos na importação de materiais, as empresas aumentaram seus investimentos, crescendo as exportações (PEREIRA JUNIOR, 2005).

Assim, o início da seção (IV) pode ser atribuída aos anos 90, quando se estabeleceram a maioria das indústrias do Amapá e quando o Porto de Santana assumiu maiores proporções. No Pará, foi nessa década que se firmaram as atividades industriais incentivadas pelo Porto de Vila do Conde, resultando na formação do Pólo Caulínífero e do Complexo Alumínico no Distrito Industrial de Barcarena.

Esse tipo de associação entre os marcadores geoquímicos com os principais eventos de ocupação urbano-industrial de uma região foi descrito por diversos autores como ROSE *et al.*, 1995; ROSE *et al.*, 1999; ROSE *et al.*, 2003; ROSE & APPLEBY, 2005; CHIRINOS *et al.*, 2006.

Entretanto, é evidente o processo tardio de industrialização da Amazônia, já que estudos na Europa marcam o início das atividades na metade do século 19, com rápido aumento nos anos 40-50 (ROSE *et al.*, 1995). No Brasil, os estudos de ABREU (2008) com SCPs e de MARTINS (2005) com hidrocarbonetos no Estuário de Santos e São Vicente indicaram o início das atividades nos anos 50-60, com a instalação de pólos industriais e a intensificação das atividades portuárias, sendo que na década de 80 foi identificada uma queda nas concentrações devido a medidas de preservação ambiental, como a instalação de filtros.

5.4. ESTIMATIVA DAS TAXAS DE SEDIMENTAÇÃO NA ZCA ATRAVÉS DAS SCPs

Muitos estudos envolvendo as partículas *fly-ash*, particularmente as SCPs, refletem o histórico do desenvolvimento industrial, a partir da utilização de carvão e óleos combustíveis. Os perfis de distribuição dessas partículas em colunas sedimentares datadas por técnicas radiométricas mostraram a associação das concentrações com os principais eventos da ocupação antrópica. Diversas colunas sedimentares estudadas mostram a mesma distribuição, o que indica a consistência da aplicação de partículas *fly ash* como método de datação do histórico das atividades antrópicas (ROSE *et al.*, 1995).

Com base na distribuição e variação das SCPs ao longo dos perfis verticais e da associação com as datas estimadas dos principais eventos históricos de ocupação da região, foi possível propor valores aproximados de taxas de sedimentação (S) para as regiões estudadas.

A determinação das taxas de sedimentação foi estabelecida através da fórmula:

$$S = \frac{P}{T_f - T_i}$$

Onde: S : taxa de sedimentação;

P : intervalo da profundidade onde ocorreu variação das SCPs (cm);

T_f : ano final estimado para o intervalo da profundidade;

T_i : ano inicial estimado para o intervalo da profundidade.

As taxas de sedimentação foram calculadas para cada trecho de variação, considerando as profundidades de início e fim da variação e as datas estimadas para esta seção (por exemplo, no testemunho AP para a seção (I), $S = (17,5-8,5) / (1970-1940) = 9/30 = 0,30 \text{ cm.ano}^{-1}$).

A TABELA 7 mostra os valores de taxa de sedimentação para cada testemunho, nos intervalos (I a IV) mencionados no item anterior.

TABELA 7 – TAXA DE SEDIMENTAÇÃO (S) PARA OS TESTEMUNHOS ESTUDADOS NA ZCA.

	Varição de SCPs	Prof. (cm)	Data estimada	S (cm.ano ⁻¹)
AP	VI	topo -3,5	2007-1990	0,21
	III	3,5 - 7,5	1980-1990	0,40
	II	7,5 - 8,5	1970-1980	0,10
	I	8,5 - base	1940-1970	0,30
	MÉDIA:			0,25 ± 0,11
PA	VI	topo -3,5	2007-1990	0,21
	III	3,5 - 5,5	1980-1990	0,20
	II	5,5 - 8,5	1970-1980	0,30
	I	8,5 - base	1910-1970	0,27
	MÉDIA:			0,25 ± 0,04
PP	VI	topo -4,5	2007-1990	0,26
	III	4,5 - 8,5	1980-1990	0,40
	II	8,5 - 14,5	1970-1980	0,60
	I	14,5 - base	1910-1970	0,27
	MÉDIA:			0,38 ± 0,14

LEGENDA: AP: Canal de Santana (AP) / PA: Igarapé Ananí e PP: Igarapé Piraíba (PA)

O baixo valor de desvio padrão das médias encontradas no testemunho PA sugere que houve pouca variação da taxa de sedimentação na área ao longo do período estudado. Assim, o valor médio encontrado poderia ser utilizado para caracterizar esta área de estudo.

O testemunho PP apresentou a maior taxa média de sedimentação, por se situar em uma área de mangue, provavelmente, local preferencial para deposição. Isso também explicaria as maiores concentrações de partículas encontradas neste testemunho.

Por outro lado, observa-se uma diminuição nas taxas de sedimentação entre os períodos II e IV, o que poderia ser resultado da intensificação das atividades

humanas na região. Tal tendência também é observada no testemunho PA, porém em uma escala de magnitude menor.

Embora os testemunhos PA e PP tenham sido coletados em área de manguezal de um igarapé, Ananí e Piraíba, respectivamente, as taxas de sedimentação em PP foram ligeiramente maiores que em PA. Mesmo o ambiente deposicional sendo similar (área de mangue), peculiaridades locais como menor ou maior influência da maré, aportes de material terrígeno ou proximidade em relação as atividades antrópicas acabam por, provavelmente, interferir da deposição do sedimento.

O valor médio da taxa do testemunho AP se assemelha com o valor encontrado para PA, mesmo sendo a área de AP, localizada em uma região mais aberta do Canal de Santana, com maior influência da variação da maré e constituindo um ambiente deposicional pouco favorável ao acúmulo de sedimentos. Este fato reforça que as particularidades de cada ambiente devem ser estudadas e analisadas criteriosamente para explicar os resultados obtidos.

Assim, a análise das SCPs juntamente com o histórico da região mostrou que estas partículas podem ser empregadas como um marcador geocronológico. Entretanto, cabe ressaltar que as estimativas feitas ainda carecem de uma confirmação através de métodos mais consagrados como as medições de radionuclídeos, como ^{137}Cs e ^{210}Pb .

6. CONCLUSÕES

As análises das SCPs mostraram valores inferiores quando comparados com outras regiões do mundo, entretanto, considerando a especificidade da origem antrópica das partículas, pode-se inferir que a área estudada recebe influência das atividades industriais e urbanas.

A principal fonte emissora das partículas pode ser considerada a região de Belém e Barcarena, que representam a área com maior ocupação humana. Assim, os níveis de SCPs detectados nos testemunhos PA e PP são representantes de uma poluição local. Enquanto no testemunho AP a emissão local é menos significativa, podendo ser associada ao transporte de longa distância vindo do Pará. Esta hipótese é plausível visto que os três perfis analisados apresentam uma distribuição semelhante de SCPs.

O testemunho PP se localiza mais próximo ao Distrito Industrial de Icoarací, em Belém, assim, apresenta maiores concentrações de SCPs e um maior coeficiente de correlação com HPAs, sugerindo que esta região está sob predominância da queima de combustíveis fósseis. E no testemunho PA observa-se uma multiplicidade de fontes dos compostos orgânicos, ou seja, processos de queima de biomassa e combustíveis fósseis.

Através das SCPs em testemunhos da Zona Costeira Amazônica foi possível associar as variações das concentrações com os principais eventos da ocupação humana, permitindo traçar o histórico das atividades associadas à industrialização e urbanização da região. Vale lembrar que a utilização de técnicas de geocronologia por radionuclídeos são necessárias para dar maior confiabilidade às estimativas de datação das colunas sedimentares.

Embora essas partículas sejam indicadores da queima de combustíveis fósseis, a detecção das SCPs permitiu alcançar os objetivos propostos, visto que os processos de combustão são representativos quando se trata de atividades humanas. Desse modo, pode-se dizer que as partículas esféricas carbonosas podem ser utilizadas como um indicador de atividades industriais e na descrição do histórico dessas atividades na região estudada. Além, de atuarem como marcador geocronológico e assim, datar colunas sedimentares da região.

REFERÊNCIAS

ABREU, M. A. (2008). **Partículas esferoidais carbonosas em testemunhos de sedimentos no estuário de Santos e São Vicente, SP**. Monografia (Graduação em Oceanografia) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 58f.

ALBRÁS. Disponível em: <<http://www.albras.net.>>. Acesso em: 09/06/2009

ALLIKSAAR, T.; PUNNING, J. M. (1998). The spatial distribution of characterised fly-ash particles and trace metals in lake sediments and catchment mosses: Estonia. **Water Air and Soil Pollut.**, v. 106, p. 219–239.

ALUBAR. Disponível em: < <http://www.alubar.net.>>. Acesso em: 09/06/2009

ALUNORTE. Disponível em: < <http://www.alunorte.net.>>. Acesso em: 09/06/2009

AMAPÁ. (1999). Site Institucional do Governo do Estado do Amapá, Disponível em: <<http://www.amapa.gov.br.>>. Acesso em: 09/06/2009.

AMAPÁ. (2000) Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados. **A Indústria do Estado do Amapá**. Disponível em: <<http://www.seade.gov.br.>>. Acesso em: 16/07/2009.

BALAZINA, A. (2008). Vale licencia usina a carvão na Amazônia. **Folha de São Paulo**, São Paulo, 12 novembro 2008. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/fsp/ciencia/fe1211200801.htm>>. Acesso em: 16/07/2009.

BATTARBEE, R. W.; RENBERG, I. (1990). The Surface Water Acidification Project (SWAP) paleolimnology programme. **Phil. Trans. R. Soc. Lond.**, v. B327, p. 227-232.

BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. (1993). Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). **Oceanol. Acta.**, v. 16, p. 145-161.

BROMAN D.; NAF, C.; WIK, M.; RENBERG, I. (1990). The importance of spheroidal carbonaceous particles (SCPs) for the distribution of particulate polycyclic aromatics

hydrocarbons (PAHs) in an estuarine-like urban coastal water area. **Chemosp.**, v. 21, p. 69-77.

BUCKLEY, D. E.; SMITH, J. N.; WINTERS, G. V. (1995). Accumulation of contaminant metals in marine sediments of Halifax Harbour, Nova Scotia: environmental factors and historical trends. **Applied Geochem.**, v.10, p.175-195.

CARVALHO, D. F. (1994). Industrialização tardia e grandes projetos. IN: D'INCAO, M. A.; SILVEIRA, I. M. (Org.). **A Amazônia e a crise da modernização**. Museu Paraense Emílio Goeldi, Belém, PA. 564p.

CHARLES, D. F.; WHITEHEAD D. R. (1986). Paleoeological Investigation of Recent Lake Acidification. Methods and project description. **Report EA-4609 Electric Power Research Institute**, Palo Alto, CA. 228p.

CHARLES, D. F.; BINFORD, M. W.; FURLONG, E. T.; HITES, R. A.; MITCHELL, M. J.; NORTON, S. A.; OLDFIELD, F.; PATERSON, M. J.; SMOL, J. P.; UUTALA, A. J.; WHITE, J. R.; WHITEHEAD, D. R.; WISE, R. J. (1990). Paleoecological investigation of recent lake acidification in the Adirondack Mountains, N.Y. **Journal of Paleolimn.**, v. 3, p. 195–241.

CHIRINOS, L.; ROSE, N. L.; URRUTIA, R.; MUÑOZ, P.; TORREJÓN, F.; TORRES, L.; CRUCES, F.; ARANEDA, A.; ZAROR, C. (2006). Environmental evidence of fossil fuel pollution in Laguna Chica de San Pedro lake sediments (Central Chile). **Environ. Pollut.**, v. 141, p. 247-256.

COLES, D. G.; RAGAINI, R. C.; ONDOV, J. M.; FISHER, G. L.; SILBERMAN, D.; PRENTICE, B. A. (1979). Chemical studies of stack *fly ash* from a coal-fired power plant. **Environ. Sci. Technol.**, v. 13, p. 455-459.

DEL MONTE, M.; SABBIONI, C.; VITTORI, O. (1984). Urban stone sulphation and oil-fired carbonaceous particles. **Sci. Total Environ.**, v. 36, p. 369-376.

DEKKERS, M. J. (1997). Environmental magnetism: an introduction. **Geol. Mijnbouw**, v. 76, p. 163 - 182.

DRUMMOND, J. A.; PEREIRA, M. de A. P. (2007). **O Amapá nos tempos do manganês**: Um estudo sobre o desenvolvimento de um estado amazônico, 1943 – 2000. Rio de Janeiro: Garamond. 498p.

FERNÁNDEZ, P.; ROSE, N. L.; VILANOVA, R. M.; GRIMALT, J. O. (2002). Spatial and temporal comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and spheroidal carbonaceous particles in remote European lakes. **Water Air and Soil Pollut.**, v. 2, p. 261–274.

GOLDBERG, E. D. (1985). *Black carbon in the Environment, Properties and Distribution*. **Wiley Intersci. Publication**, New York. 198p.

GRIFFIN, J. J.; GOLDBERG, E.D. (1975). The fluxes of Elemental carbon in coastal marine sediments. **Limnol. Oceanogr.**, v. 20, p. 256-263.

HANESCH, M.; SCHOLGER, R. (2002). Mapping of heavy metal loadings in soil by means of magnetic susceptibility measurements. **Environ. Sci. Technol.**, v. 25, p. 509 – 518.

IBGE. (2007). Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 09/06/2009.

IMERYS. Disponível em:<<http://www.imerysrcc.com.br>>. Acessado em: 06/09/2009.

KAPICKA, A.; JORDANOVA, N.; PETROVSKI, E.; USTAK, S. (2000). Magnetic stability of Power plant fly ash in different soil solutions. **Phys. Chem. Earth**, v. 25, p. 431-436.

LI, X.; WAI, O. W. H., LI, Y. S., COLES, B. J. RAMSEY, H. & THORNTON, I. (2000). Heavy metal distribution in the sediment profiles of the Pearl River estuary, South China. **Applied Geochem.**, v.15, p. 567-581.

LIMA, E. A. R. (2009). **História deposicional de Hidrocarbonetos Aromáticos em Sedimentos da Costa Norte Brasileira**. Tese de doutorado (Doutorado em Geociências, área de Geoquímica). Universidade Federal Fluminense, Niterói. 180f.

LOUREIRO, V. R.; PINTO, J. N. A. (2005). A questão fundiária na Amazônia. **Est. Avançados**, v. 19, p. 77-98.

MARTINS, C. C. (2005). **Marcadores Orgânicos Geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente. SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho**. Tese (Doutorado em Ciências, área de Oceanografia Química e Geológica) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo. 237f.

MARTINS, C. C. (2007). **Registro deposicional de partículas “fly ash” e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) em testemunhos de sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica.** Evolução geocronológica das atividades humanas baseadas em indicadores de queima de combustíveis fósseis em sedimento da Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Península Antártica (557306/2005-1: PROANTAR).

MARTINS, C. C. (2008). **Registro deposicional de partículas “fly-ash” e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) em testemunhos de sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica.** Relatório final de pós-doutorado. São Paulo: USP. 55p.

MARTINS, C. C.; FIGUEIRA, R. C. L. (2008). Emprego de colunas sedimentares em estudos do histórico da poluição ambiental. In: POLETO, C. (Org.). **Ambiente e Sedimentos.** ABRH - Associação Brasileira de Recursos Hídricos, v. 1, p. 109-148.

MARTINS, C. C.; BÍCEGO, M. C.; ROSE, N. L.; TANIGUCHI, S.; LOURENÇO, R. A.; FIGUEIRA, R. C.L.; MAHIQUES, M. M.; MONTONE, R. C. (2009). Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and spheroidal carbonaceous particles (SCPs) in marine sediment cores from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Environ. Pollut.** doi:10.1016/j.envpol.2009.07.025.

MARTINS, C. C.; ROSE, N.L.; TUNER, S.; MAHIQUES, M.M.; BÍCEGO, M.C.; MONTONE, R.C. (2007). Utilização de partículas esferoidais carbonosas no estudo do histórico das atividades antrópicas (queima de combustíveis fósseis) no Estuário de Santos, SP. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS DO MAR, XII, 2007, Florianópolis. **Resumos expandidos do XII COLACMAR**, Florianópolis. CD- ROM.

MORRIS, W. A.; VERSTEEG, J. K.; BRYANT, D. W.; MCCARRY, E.; MARVIN, H. (1995). Preliminary comparisons between mutagenicity and magnetic susceptibility of respirable airborne particulate. **Atmos. Environ.**, v. 29, p. 3441-3450.

MORRIS, W. A.; VERSTEEG, J. K.; MARVIN, C. H.; MCCARRY, B. E.; RUKAVINA, N. A. (1994). Preliminary comparisons between magnetic susceptibility and polycyclic aromatic hydrocarbons content in sediments from Hamilton Harbour, western Lake Ontario. **Sci. of the Total Environ.**, v.152, p.153-160.

MURI, G.; WAKEHAM, S. G.; ROSE, N. L. (2006). Records of atmospheric delivery of pyrolysis-derived pollutants in recent mountain lake sediments of the Julian Alps (NW Slovenia). **Environ. Pollut.**, v. 139, p. 461-468.

MUXWORTHY, A. R.; MATZKA, J.; PETERSEN, N. (2001). Comparision of magnetic parameters of urban atmospheric parameters of urban atmospheric particulate matter with pollution and metereological data. **Atmos. Environ.**, v. 35, p. 4379-4386.

NEFF, J. M. (1979). Polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic environment: sources, fates and biological effects. **Applied Sci. Essex**, England.

PARÁ. (2008). Secretaria de Estado de Desenvolvimento, Ciência e Tecnologia, Pará. **Distrito Industrial de Icoaraci será recuperado pelo governo**, 23 agosto 2008. Disponível em: <<http://www.seduct.pa.gov.br>>. Acesso em 16/07/2009.

PARÁ. (2005). Companhia das Docas do Pará. Disponível em: <<http://www.cdp.com.br>>. Acesso em: 13/07/2009.

PEREIRA JUNIOR, J. C. (2005). Influência da verticalização na cadeia produtiva dos produtos madeireiros sobre o incremento das exportações. Belém, PA. 8p.

POZZA, M. R.; BOYCE, J. I. & MORRIS, W. A. (2002). Lake-based magnetic mapping of contaminated sediments, Hamilton Harbour, Ontario, Canada. Proceedings of SAGEEP Annual Meeting, Las Vegas, **Environ. and Engin. Geophys. Soc.**, p. 1 – 13.

RAMOS, J. F. F. (2004). Poluição e Contaminação da Orla de Belém - PA. In: UHLY, S.; SOUZA, E. L. de. (Org.). **A Questão da Água na Grande Belém**. Belém, PA: Casa de Estudos Germânicos da UFPa, v. 1, p. 121-148.

REMBERG, I.; WIK, M. (1985a). Soot particle counting in recent lake sediments. An indirect counting method. **Ecol. Bull.**, v. 37, p. 53–57.

ROSE, N. L. (1994). A note on further refinements to a procedure for the extraction of carbonaceous *fly-ash* particles from sediments. **Journal of Paleolimn.**, v. 11, p. 201 – 204.

ROSE, N. L. (1996). Inorganic fly-ash spheres as pollution tracers. **Environ. Pollut.**, v. 91, p. 245-252..

ROSE, N. L. (2001). Fly-ash particles. In: LAST, W. M.; SMOL, J. P. (Ed.). **Tricking environmental change using lake sediments**. Vol. 2: Physical and Geochemical methods. Kluwer academic Publishers. Dordrecht. The Netherlands, p. 319 – 349.

ROSE, N. L. (2008). Quality control in the analysis of lake sediments for spheroidal carbonaceous particles. **Limnol. Oceanogr.: Methods**, v. 6, p. 172–179.

ROSE, N.L.; APPLEBY, P.G. (2005). Regional applications of lake sediment dating by spheroidal carbonaceous particle analysis I: United Kingdom. **Journal of Paleolimn.**, v. 34, p. 349–361.

ROSE, N. L.; BOYLE, J. F.; DU, Y.; YI, C.; DAI, X.; APPLEBY, P.G.; BENNION, H.; CAI, S.; YU, L. (2004). Sedimentary evidence for changes in the pollution status of Taihu in the Jiangsu region of eastern China. **Journal of Paleolimn.**, v. 32, p. 41-51.

ROSE, N. L.; FLOWER, R. J.; APPLEBY, P. G. (2003). Spheroidal carbonaceous particles (SCPs) as indicators of atmospherically deposited pollutants in North African wetlands of conservation importance. **Atmos. Environ.**, v. 37, p. 1655 – 1663.

ROSE, N. L.; HARLOCK, S.; APPLEBY, P. G. (1999). The spatial and temporal distribution of spheroidal carbonaceous particles (SCP) in the sediment record of European mountain lakes. **Water, Air, and Soil Pollut.**, v. 113, p.1 – 32.

ROSE, N. L.; HARLOCK, S.; APPLEBY, P. G.; BATTARBEE, R. W. (1995). Dating of recent lake sediments in the United Kingdom and Ireland using spheroidal carbonaceous particle (SCP) concentration profiles. **The Holocene**, v. 5 (3), p. 328 – 335.

ROSE, N. L.; JUGGINS, S. (1994). A spatial relationship between carbonaceous particles in lake sediments and sulphur deposition. **Atmos. Env.**, v. 28, p. 177–183.

ROSE, N. L., JUGGINS, S.; WATT, J. (1996). Fuel-type characterization of carbonaceous fly-ash particles using EDS-derived surface chemistries and its application to particles extracted from lake sediments. **Proc. Roy. Soc. London (Series A)**, v. 452, p. 881–907.

ROSE, N. L.; MONTEITH, D. T. (2005). Temporal trends in spheroidal carbonaceous particle deposition derived from annual sediment traps and lake sediment cores and their relationship with non-marine sulphate. **Environ. Pollut.**, v. 137, p. 151 – 163.

SANTANA. (2006). Prefeitura Municipal de Santana, AP. Disponível em: <<http://www.santana.ap.gov.br/acidadesantana.asp>>. Acesso em: 16/07/2009

SANTANA. (2007). Companhia Docas de Santana, AP. Disponível em: <<http://www.docasdesantana.com.br>>. Acesso em: 09/06/2009

SANTOS, J. U. M.; GORAYEB, I. S. & BASTOS, M. N.C. (1999). Diagnóstico para avaliação e ações prioritárias para conservação da biodiversidade da zona costeira e marinha amazônica. **PROBIO – MMA**, Belém, PA. 80p.

SCHOLGER, R. (1997). Magnetic susceptibility as tools for mapping heavy metals contamination of sediments and soils: case studies from Styria, Austria. **Annales Geophysicae**. Part I. Solid Earth Geophysics & Natural Hazards. Supplement I to v. 15, c. 105.

SOUZA FILHO, P. W. M.; SALES, M. E. C.; PROST, M. T. R. C.; COSTA, F. R.; SOUZA, L. F. M. O. (2005). Zona Costeira Amazônica: O cenário regional e os indicadores bibliométricos em C&T. IN: SOUZA FILHO, P. W. M.; CUNHA, E. R. S. P.; SALES M. E. C.; SOUZA, L. F. M. O. ; COSTA, F. R. (Org.). **Bibliografia da zona costeira Amazônica**. Belém, PA: Museu Paraense Emílio Goeldi/Universidade Federal do Pará/Petrobras. 401 p.

VENKATESAN, M. I. (1988). Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments — A review. **Marine Chem.**, v. 25, p. 1–27.

VUKIC, J.; FOTT, J.; PETRUSEK, A.; SANDA, R. (2006). What can size distribution of spheroidal carbonaceous particles reveal about their source? **Atmos. Environ.**, v. 40, p. 3527–3535.

WIK, M.; RENBERG, I. (1991a). Recent atmospheric deposition in Sweden of carbonaceous particles from fossil-fuel combustion surveyed using lake sediments. **Ambio**, v. 20, p. 289–292.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R. H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochem.**, v. 33, p. 489–515.